



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-graduação em Física

Tese de Doutorado

**Estudo pela técnica de Infravermelho da Radiólise do CO_2
condensado a diferentes temperaturas, induzida por íons
energéticos de H^+ , He^+ e N^+**

Beliato Santana Campos

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-graduação em Física

**Estudo pela técnica de Infravermelho da Radiólise do CO₂
condensado a diferentes temperaturas, induzida por íons
energéticos de H⁺, He⁺ e N⁺**

Beliato Santana Campos

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Vieira Mendes

Co-orientador: Prof. Dr. Enio Frotas

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal da Bahia como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutor em
Física.

Salvador-BA, 2019

Agradecimento

Minha Família professores e amigos ...

Resumo inicial (em construção)

A pesquisa desenvolvida nesta tese de doutorado descreve o estudo radiólise da molécula CO_2 , por íons energéticos, cujos resultados são relevantes contribuições para trabalhos realizados com gelos astrofísicos. Realizou-se experimentos, que podem ser observados à luz de simulações de interações que ocorrem em ambientes astrofísicos, uma vez que foi feita a irradiação da molécula de CO_2 em fase condensada (à diferentes temperaturas entre 10 K a 75 K) com diferentes projéteis (íons de H^+ , He^+ e N^+) cujas energias variam entre 1,7 e 2,0 MeV. A análise in situ foi realizada pela técnica de absorção de infravermelho através de um espectrômetro do tipo transformada de Fourier. Da análise das curvas de absorção de infravermelho foram atribuídas seções de choques originárias de um processo de radiólise (destruição - σ_d e criação - σ_c). Para H^+ de 2 MeV, a 10 K obteve-se $\sigma_d = 5,0 \times 10^{-14}$ moléculas/cm², enquanto que para o H^+ com a mesma energia a 75 K teve $\sigma_d = 8,7 \times 10^{-14}$ moléculas/cm², e para os outros prontos (He^+ e N^+) seguiram a mesma tendência quanto maior a temperatura maior a destruição da molécula. Observou-se a destruição de CO_2 e a formação de novas espécies no condensado de gelo CO_2 , sendo elas CO , CO_3 e O_3 , tendo 75 K como a temperatura de maior eficiência para os processos de radiólise, essa tendência também continuou para o íon mais pesado (N^+). Dos valores de seção de choque em relação ao Stopping Power (S_e) obteve-se a sua variação com a temperatura, lei de potência, com valores de parâmetro n entre 0,73 a 1,9. Além disso, foi realizado um estudo do deslocamento de banda da molécula CO_2 . Outro resultado foi à determinação da dependencia do Sputtering (Y) em função da temperatura (T) e da energia transferida pelo projétil, Stopping Power (S_e), $Y = A \cdot (S_e)^{3/4} e^{T/B}$.

Abstract

Sumário

Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	9
Capítulo 1	10
1.1. Introdução	10
Ambientes atmosféricos	10
1.2. Ambiente Astrofísico	12
1.3. Vento solar	12
1.4. Cometas.....	13
1.5. Raios Cósmicos	14
Capítulo 2	16
2. Referencial Teórico.....	16
2.1. Teoria da Medida FTIR.....	17
2.1.1. Técnica de Infravermelho.....	17
2.2. Estrutura e funcionamento de um espectrômetro FTIR	21
2.3. Lei de Lambert Beer e a densidade de coluna (N)	23
2.4. A molécula de CO ₂	24
2.5. Reações induzidas por íons	27
2.6. Interação do íon mais condensado	28
2.7. Seção de choque a partir da fluência	29
Deduções das equações usadas nas medidas.....	29
2.7.1. <i>Sputtering</i>	29
Capítulo 3	31
3 Metodologia Experimental.....	31
3.1 Aparato experimental	31
3.1.1 Vandergraf PUC, linha FTIR	31
3.1.2 Linha FTIR criostato	33
3.1.3 Linha FTIR sistema de Gás	34
3.2 Rotina Experimental.....	35
Capítulo 4	38
4 Resultados experimentais.....	38
4.1 Estudo da sublimação	38

4.2	Deslocamento de bandas	40
4.3	Anneling	41
4.4	Análise dos resultados: Estudo das bandas de degradação das bandas CO ₂ (para as 4 temperaturas e 3 projéteis) e o estudo do espectros de criação das moléculas filhos CO, CO ₃ e O ₃	43
4.5	Aplicações Astrofísicas	55
5	Capítulo	56
5.1	Considerações Finais	56
	Referências	57
	Apêndices	62

Lista de Figuras

Figura 1: Perfil da camada atmosfera.....	11
Figura 2: Os três cometas mais importantes da história, antes da Borrelly: as fotos da parte superior, à esquerda o Halley (1986); no centro o Hyakutake (1996). As fotos da parte inferior são relativas às zonas do núcleo dos correspondentes cometas. À direita o Hale Bopp (1997)..	13
Figura 3: Ilustração de um cometa	14
Figura 4: – Representação de níveis quânticos de energia (STUART, 2005; NETO, 2004, adaptada).	19
Figura 5: Espectro eletromagnético e classificação das regiões espectrais (ATKINS; PAULA, 2020, p. 198).	20
Figura 6: Diagrama de um espectrofotômetro dispersivo (a) transformada de Fourier (b).....	22
Figura 7: Modelo de Lennard-Jones para os Potenciais Inter-Atômicos $V(r)$	25
Figura 8; Aproximação de Oscilador Harmônico Simples (Hv)	25
Figura 9: Aproximação de Oscilador Harmônico Simples (Hv)	26
Figura 10: (a) Acelerador Vandergraf; (b) ímã analisador de 90° para seleção de carga e de momentum do íon acelerado; (c) Linha FTIR com o quadrupolo.....	32
Figura 11: Ilustração do aparato experimental montado no laboratório Van de Graaff – PUC-Rio	33
Figura 12: A esquerda o corpo do criostato e a direita o porta amostra acoplado ao criostato. ...	34
Figura 13: Sistema de Gás.....	35
Figura 14: Monitoramento da molécula CO_2 a 80 K.....	38
Figura 15: gráfico da Área em função do tempo sublimação CO_2 a 80 K	39
Figura 16: gráfico da Área em função do tempo sublimação CO_2 a 77 K	39
Figura 17: gráfico da Área em função do tempo sublimação CO_2 a 75 K.....	40
Figura 18: Molécula CO_2 irradiadas a 40 K por H^+	40
Figura 19: Deslocamento da banda CO_2 , primeiro e ultimo espectro após irradiação.	41
Figura 20: bandas (temperatura de 40 K por H^+) irradiadas processo de Anneling para a amostra CO_2	42
Figura 21: Estudo do Anneling, curva da área em Função da fluência.	43
Figura 22: A direita espectro da amostra não irradiada; a esquerda representa a o espectro após a irradiação por He^+	44
Figura 23: Evolução da densidade de coluna em função da fluência de íons de He^+ (2 MeV) para a molécula de CO_2 . (60 K).	45
Figura 24: Variação da seção de choque em função do stopping power eletrônico. (a) seção de choque destruição do CO_2 ; (b,c,d) seção de choque de formação do CO , CO_3 e O_3 , respectivamente.	48
Figura 25: Dependência do parâmetro (n) com a temperatura (K).	49
Figura 26: Dependência da densidade de coluna das moléculas filhos CO , CO_3 e O_3 em função da fluência. Feixe de He^+ com 2 MeV incidida sobre CO_2 a 60 K.....	50
Figura 27: Rendimento de sputtering em função da temperatura, para cada tipo de projétil.	54

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Moléculas em estudo, bandas e A-value (10^{-17} cm/molécula) nas quatro temperaturas.	37
Tabela 2: Seção de choque de destruição (cm^2) e rendimento sputtering (molécula/partícula) da molécula CO_2	46
Tabela 3: Valores da seção de choque de formação σ_d (10^{-14} cm^2) e destruição σ_f (10^{-14} cm^2) e o rendimento radioquímico G (molecules/100eV).	50
Tabela 4: Valores da seção de choque de destruição σ_d (10^{-14} cm^2) e formação σ_f (10^{-14} cm^2) e dos rendimentos radioquímicos G (molecules/100eV).	51
Tabela 5: Valores da seção de choque de formação σ_d (10^{-14} cm^2) e destruição σ_f (10^{-14} cm^2) e o rendimento radioquímico G (molecules/100eV).	52

Capítulo 1

1.1. Introdução

Ambientes atmosféricos

O meio ambiente tem sido palco de grande discussão com maior ênfase nessas três últimas décadas, no que diz respeito à poluição pelo uso indevido pelo homem devido um modelo de globalização que ai existe, a utilização indiscriminada dos recursos naturais em que o homem acaba sendo responsável, esses fatores podem levar também a mudanças climáticas (Freitas, 2004).

No último século tem-se assistido ao apogeu da intervenção do homem sobre o planeta, com o surgimento dos motores a combustão, com a queima de combustíveis fósseis, com o surgimento das indústrias siderúrgicas e de produtos químicos. Estes processos não foram acompanhados de análises que pudessem avaliar seu impacto sobre o meio ambiental, a toxicidade dos resíduos produzidos ou os prováveis danos à saúde. Por isso, nos últimos 70 anos, temos nos deparado com os resultados desastrosos deste processo desordenado e lutado para entender o que são os resíduos dessa corrida desenvolvimentista e evitar seus efeitos deletérios para o planeta e seus habitantes (Diegues, 1992).

Diante desses novos episódios, ainda na década de 60, os Estados Unidos estabeleceram padrões de qualidade do ar, especificando os seis poluentes atmosféricos que seriam controlados, quais sejam: partículas totais, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃) e chumbo (Pb). A fim de efetivar esse controle, criou-se a Agência de Proteção Ambiental norte-americana (EPA). Várias medidas de controle foram, então, implantadas, visando não só atingir as fontes de emissão móveis, como também as estacionárias. Vários estudos ainda estão sendo feitos com relação às essas moléculas de interesse ambiental a SO₂, CO₂ e NO₂. Pretendia-se conduzir estes estudos em fase gelo, pois essas moléculas encontram-se na troposfera, local que prevalece a baixa temperatura podendo assim ocorrer grânulos de gelo dessas moléculas, mas devido a condições de laboratório o estudo foi realizado com a molécula CO₂.

A troposfera é uma região que se estende desde o nível da superfície terrestre até aproximadamente 15 quilômetros de altitude e contém aproximadamente 85% da massa atmosférica. A temperatura nesta camada da atmosfera diminui com o aumento da altitude (Hare, 1996).

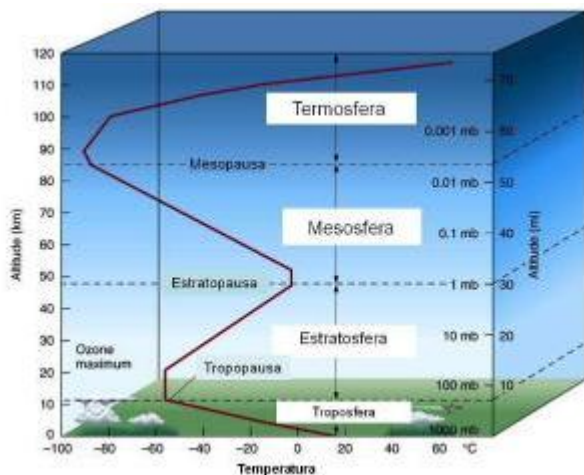


Figura 1: Perfil da camada atmosfera.

A composição química gasosa da troposfera é relativamente homogênea, composta basicamente por nitrogênio ($N_2 \sim 78,08\%$), oxigênio ($O_2 \sim 20,95\%$), argônio ($Ar \sim 0,93\%$), dióxido de carbono ($CO_2 \sim 0,037\%$) e outros gases como CO, O_3 , CH_4 , NO, NO_2 , SO_2 hidrocarbonetos e outros componentes aproximadamente 0,003%. (Seinfeld et al, 1998)

Localmente, no que diz respeito atmosfera terrestre na figura 01 o perfil com temperatura e altitude de cada camada. A mesma evoluiu a partir da desgaseificação do manto de gelo durante os primeiros milhões de anos de evolução da Terra e da incorporação de componentes gasosos a partir de corpos celestes que colidiam frequentemente com o planeta. A atmosfera primitiva, embora com muitas incertezas, seria muito rica em CO_2 e CH_4 Calvin, Melvin (1969) e Ramos, (1991). A radiação ionizante, além de quebrar moléculas formando radicais, as mesmas podem reagir para sintetizar espécies mais complexas no gelo (Raut, U. 2013).

As moléculas de água, óxido de carbono, dióxido de carbono e amônia são componentes preponderantes no sistema solar e do meio interestelar. Devido às baixas temperaturas, estas substâncias são encontradas como condensados (gelos), e as suas superfícies são expostas ao bombardeamento por projéteis energéticos como fótons,

elétrons e íons (A. Domaracka et al, 2010). O CO₂ sólido foi descoberto pela primeira vez no meio interestelar por D'Hendecourt & Jourdain de Muizon (1989). Tem-se que a água e CO₂ são os mais abundantes constituintes de mantos de grãos de gelo no meio interestelar (Whittet et al 1996;. Ehrenfreund & Charnley 2000). Embora o mecanismo de radiólise do CO aconteça na interface de carbono-água no meio interestelar e contribua para a abundância de CO₂, também é importante investigar a dissociação do CO₂ a essa radiação (Boogert et al., 2004). Uma fração significativa de CO₂ sólido interestelar existe em misturas dominadas por H₂O, tanto em nuvens de repouso e regiões onde se formam as estrelas (Pedrys 2001; Gerakines et al. 1999).

1.2. Ambiente Astrofísico

A origem da vida é desconhecida e diversas teorias foram estabelecidas para tentar explicar como ela surgiu. Sugere-se que os componentes orgânicos chegaram à Terra a partir do espaço, e também se discute que ela originou na Terra. Estudos e debates científicos ao longo de várias décadas têm se dedicado a esse respeito. Dentre as diversas teorias, existe a ideia de que a vida originou-se a partir de matéria-prima oriunda do espaço. Ela estava abrigada em meteoritos e cometas que se chocaram com a Terra primitiva. Essa teoria é chamada de Panspermia. Ela é definida como a hipótese que discute a possibilidade de que a vida, seja ela microbiana ou não, seja distribuída pelo Universo, de forma natural ou artificial, através de fragmentos/corpos de origem planetária ou lunar.

E de conhecimento que fragmentos de rocha, podem ser ejetados de superfícies planetárias como resultado da colisão de asteróides e cometas. No entanto, que essas rochas teriam o potencial de abrigar microorganismos e de entregá-los de forma viável em outro corpo planetário.

1.3. Vento solar

A região em que o campo magnético terrestre domina os processos em relação ao vento solar é denominada magnetosfera. Esse campo é gerado predominantemente por correntes elétricas que fluem no interior do planeta e, devido à ação/interação do vento solar, a magnetosfera se encontra confinada em uma região finita e bem

delimitada do espaço interplanetário (W.H. CAMPBELL, 1997). O campo magnético associado ao vento solar controla o acoplamento entre o vento e a magnetosfera, mediando a transferência de energia através do processo de reconexão magnética. Dessa forma, variações no vento solar afetam a estrutura dinâmica da magnetosfera, refletindo-se em perturbações no campo geomagnético, as chamadas atividades geomagnéticas, e seguem um ciclo de aproximadamente 11 anos, onde sua ocorrência varia entre máximos e mínimos (L.F, BURLAGA, 1996).

1.4. Cometas

Cometas são corpos menores do sistema solar, sendo pequenos e irregulares, compostos de uma mistura de grãos não voláteis e gases congelados.

Já foram encontradas pela análise espectroscópica umas cinquenta moléculas orgânicas simples, ou fragmentos delas (A.Levasseur, 2000), nas cabeleiras cometárias. Isso devido sobretudo a três cometas (Figura 2): o Halley, que a última vez voltou em 1986, o Hyakutake, ‘fácil’ de ser observado porque passou a somente 20 milhões de km da Terra em 1996 e o Hale-Bopp em 1997, que foi o mais estudado da história graças às gigantescas dimensões do seu núcleo.



Figura 2: Os três cometas mais importantes da história, antes da Borrelly: as fotos da parte superior, à esquerda o Halley (1986); no centro o Hyakutake (1996). As fotos da parte inferior são relativas às zonas do núcleo dos correspondentes cometas. À direita o Hale Bopp (1997).

É proveniente do sistema solar o cinturão de Kuiper, uma coleção em forma de disco de detritos gelados a uma distância de cerca de 100 AU além da órbita de Netuno; e a outra nuvem de Ort a uma distância em torno de 50 000 UA que pode conter uma massa significativa de material remanescente da formação do sistema solar (Shaw, 2006). Os Cometas têm um centro de gelo, chamado de núcleo, cercado por uma grande nuvem de gás e poeira, chamada de coma. A coma é criada enquanto o gelo do núcleo é aquecido pelo sol, evaporando-se. Cometas desenvolvem duas caudas enquanto se aproximam do sol, uma cauda reta de gás e outra curva, de poeira. O gás residual é criado pelo vento solar, cujos campos magnéticos empurram o gás para longe da coma. A cauda de poeira não é afetada por campos magnéticos, mas é vaporizada pelo calor do sol, e forma uma cauda curvada que se segue a órbita do cometa, figura 1.

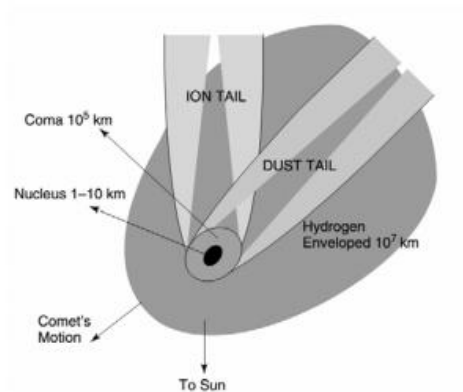


Figura 3: Ilustração de um cometa

A poeira do meio interestelar constitui apenas 1% da massa de uma nuvem molecular, o restante é composto por gás. No entanto, efeitos físico-químicos envolvendo os grãos são bastante diversificados. Além de contribuir fortemente na formação do manto de gelo e do hidrogênio molecular, os grãos podem ainda causar a extinção e polarização da radiação.

1.5. Raios Cósmicos

Os raios cósmicos são partículas de alta energia (de 10^9 a 10^{14} elétron-volts), sendo elétrons, prótons, partículas alfa e núcleos de elementos mais pesados, que atravessam o meio interestelar com velocidade praticamente igual à da luz (VALE e

SOUSA, 2012; LAGO, 2007). Enquanto que antigamente se observavam principalmente os raios cósmicos secundários, que se originam da interação dos raios cósmicos primários com a atmosfera terrestre, hoje se tem acesso aos raios cósmicos primários, por meio de satélites e de balões. Verifica-se que a abundância relativa dos elementos nos raios cósmicos é parecida com a abundância universal, a menos de um forte excesso dos elementos Lítio, Berílio, Boro, e He³. Estes elementos são produtos de reações de *spalação* que acontecem quando elementos como carbono, nitrogênio e oxigênio dos raios cósmicos têm alguns de seus prótons ou nêutrons arrancados em colisões de alta energia com átomos de hidrogênio (SARAN, 2012). Utilizando-se as seções de choque de *spalação* medidas com aceleradores nucleares, conclui-se que a quantidade média de matéria interestelar atravessada pelos raios cósmicos antes de atingir a Terra é da ordem de 3 g cm⁻².

A presença dos raios cósmicos é importante para o equilíbrio energético do meio interestelar; a densidade de energia que eles representam, da ordem de 0.5 e.v. cm⁻³, é da mesma ordem que a densidade média de energia associada ao campo magnético galáctico, e da densidade de energia associada ao campo de radiação médio produzido pelas estrelas. A distribuição de energia é a mesma para todos os elementos (ou núcleos) que compõem os raios cósmicos, incluindo os prótons e partículas alfa. Para as altas energias, tem-se uma lei de potência do tipo $dJ/dE = E^{-2.6}$, onde J representa o fluxo de partículas. Ou seja, a quantidade de raios cósmicos diminui rapidamente para energias maiores (LAGO, 2007).

A compreensão da forma que a ocorrência dos Raios Cósmicos é distribuída pela sua energia e é calculada pela equação do fluxo dos Raios Cósmicos.

$$\frac{dN}{dE} = E^{-\gamma}$$

Onde N indica o número de partículas, E o γ espectro energético e o índice espectral. Nesta equação se verifica que as partículas mais energéticas são menos prováveis de serem detectadas quando comparadas com partículas de mais baixa energia, que tem incidência muito mais pronunciada. A medida do fluxo dos Raios Cósmicos foi feita por meio de dados observacionais que levaram a equação da lei de potência (OLIVEIRA, ROCKENBACH e PACINI, 2014).

Capítulo 2

2. Referencial Teórico

O dióxido de carbono (CO_2), também conhecido como gás carbônico e anidrido carbônico, é um importante e preocupante gás diretamente ligado com a existência e manutenção da vida no planeta Terra.

Uma das possibilidades para se sintetizar moléculas em grãos de silicato é submetê-los a um bombardeamento iônico, assim, foi possível fabricar CO e CO_2 por implantação de íons C^+ na sílica ou em silicatos (Lanzerotti, 1986). Em nosso sistema solar as moléculas CO e CO_2 já foram observadas nos grãos lunares (Pedrys 2001; Salama, 1998), que são frequentemente submetidos ao bombardeamento de vento solar, de maneira semelhante tal fenômeno poderia perfeitamente produzir-se nos envelopes circunstelares ou imediatamente após a formação das estrelas, período em que elas emitem um vento intenso (J.M. Greenberg 1983). Quanto ao monóxido de carbono, ele está presente em muitos ambientes astrofísicos tais como nuvens densas e discos protoplanetários (Eiroa & amp; Hodapp, 1989, Tielens et al., 1991, Whittet & Duley 1991, Chiar et al, 1995, Elsila et al. 2003, Gibb et al, 2004, Dartois 2005, Bergin et al, 2006). Tendo sido observado na fase gasosa, bem como em estado condensado em grãos de poeira (Pedrys, R; Schou, J 2001). A razão entre as abundâncias destas duas fases depende da posição do grão na nuvem. Na borda da nuvem, devido ao campo de radiação interestelar ambiente, o CO está predominantemente na fase gasosa (Shen et al., 2004).

A formação de CO_2 em fase gasosa é muito menos eficiente do que a do CO, e acredita-se que o CO da superfície do grão seja o progenitor do gelo CO_2 (Garrd, R. T. 2001). A maior concentração de gelo de CO_2 e a falta de gelo de CO, requer que a conversão de CO para CO_2 seja eficiente, ou que haja perdas devido a temperaturas por exemplo. Contudo, para se estabelecer bem um modelo há de levar em conta a formação da molécula CO através da radiólise do CO_2 também, ponto estudado neste trabalho.

Corroborando com isto, pode-se citar, por exemplo, os resultados obtidos em 2010, pela sonda Cassini na lua Rhea de Saturno que revelou uma atmosfera tênue de

dióxido de carbono (CO₂) de oxigênio (O₂). Sua atmosfera parece ser sustentada pela decomposição química do gelo superficial de água sob irradiação do plasma magnetosférico de Saturno. A presença de CO₂ sugere reações de radiólise entre oxidantes superficiais e orgânicos ou pulverização catódica de CO₂ endógeno ao gelo de Rhea (Teolis et al. 2010).

Já para estudos da natureza química dos cometas, temos aglomerados de material pré-solar originário, portanto rico de simples moléculas carbonosas do espaço interestelar (como as condrides carbonosas) e, além disso, a própria massa é constituída fundamentalmente de gelo aquoso a baixíssima temperatura. Tem-se que o gelo pode ser um ótimo substrato catalítico para a formação de moléculas orgânicas complexas, mesmo saindo de compostos do carbono extremamente simples com CO₂ e CH₄. São substâncias que cada cometa absorve quando se forma no espaço interestelar, a síntese química dos cometas pode ser extremamente mais eficaz e rica de resultados.

2.1. Teoria da Medida FTIR

2.1.1. Técnica de Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido às suas interações com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares, moléculas com ligações iônicas também possuem essas características, porém é mais comum em moléculas que fazem ligações covalentes. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso (4000- 400 cm⁻¹) ou em micrômetros (2,5⁻¹⁶ μm). E o instrumento que obtém o espectro de absorção no infravermelho de um composto de espectrômetro de infravermelho ou espectrofotômetro (figura 4).

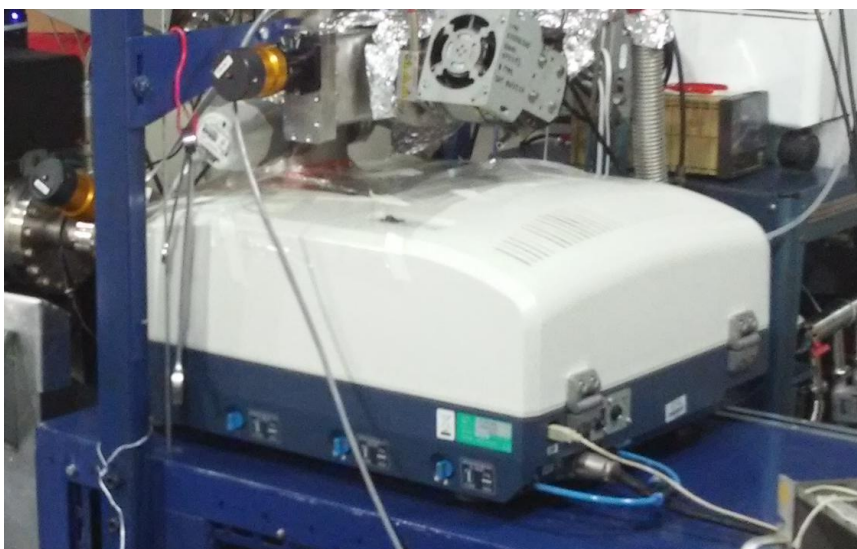


Figura 4: Espectrômetro de Infravermelho FTIR, modelo - Jasco 4100

A radiação no infravermelho atravessa a amostra a ser analisada, a radiação transmitida é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção. Um espectrômetro comercial bastante utilizado e de grande sensibilidade é o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Ele emprega um interferômetro de Michelson, o qual divide o feixe da radiação da fonte de infravermelho de tal forma que ele reflita simultaneamente a partir de um espelho em movimento e de um espelho fixo. Os feixes refletidos voltam a se combinar e passam através da amostra para o detector e são reproduzidos na forma de um gráfico de tempo contra a intensidade do sinal denominado de interferograma.

O trabalho de Einstein, Planck E Bohr indicou que, em muitos aspectos, a radiação eletromagnética poderia ser considerada como uma corrente de partículas (ou quanta) nos quais a energia, E , é dada pela equação de BOHR, como segue:

$$E = h\nu$$

Onde h é a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s) e ν é equivalente a frequência clássica (STUART, 2005; NETO, 2004). Processos de mudança, incluindo aqueles de vibração e rotação associado a espectroscopia no infravermelho, pode ser representada

em termos de níveis de energia quantizada discreta E_0, E_1, E_3 , etc., como mostra a figura 6.

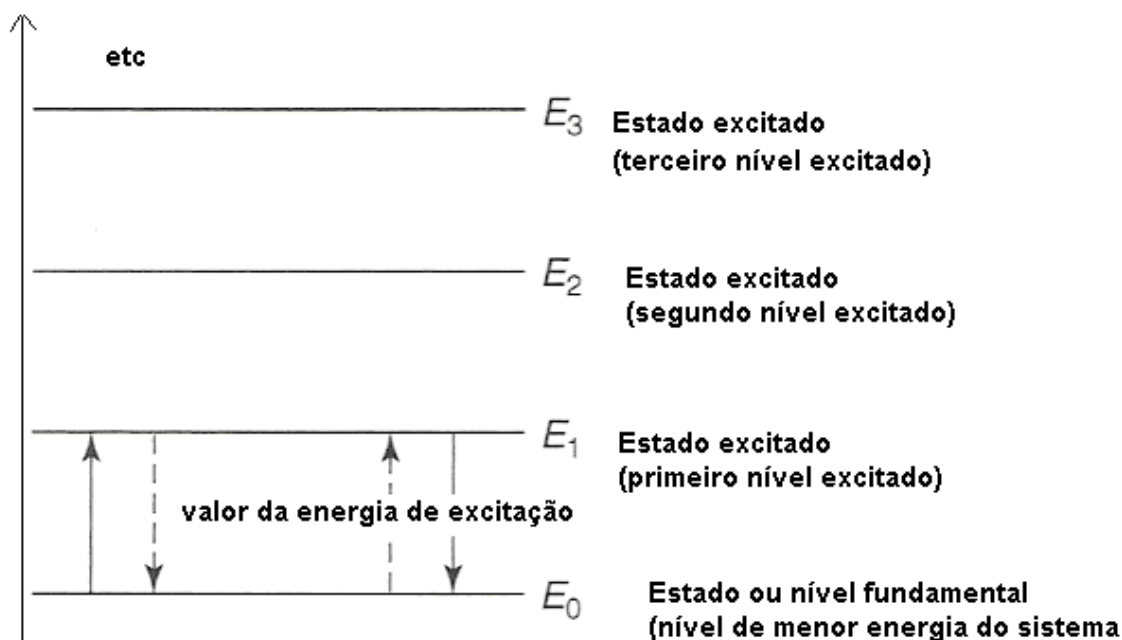


Figura 4: – Representação de níveis quânticos de energia (STUART, 2005; NETO, 2004, adaptada).

Sempre que um átomo ou molécula interage ocorre emissão ou absorção de energia e, em cada caso, segue exatamente uma certa quantidade de energia ($E_1 - E_0$ ou $E_2 - E_1$) representada pela equação:

$$\Delta E = E_1 - E_0$$

Então a variação da energia $\Delta E = h\nu$. Assim, a frequência de emissão ou absorção de radiação para uma transição entre a energia do estado E_0 e E_1 é dada por:

$$\nu = (E_1 - E_0)/h$$

Associados com a captação de energia de absorção quantizada algum mecanismo de desativação ocorre e o átomo ou molécula retorna ao seu estado original. E com a perda de energia por emissão de um quantum de energia ou fóton, algum mecanismo de excitação ocorre e o elétron tende a voltar a orbita primitiva (mais estável). Ambos os mecanismos associados são representados pelas linhas pontilhadas na figura 6.

A radiação infravermelha quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de vibração molecular. O espectro reflete o movimento

vibracional e costuma aparecer em forma de bandas. Energia incidente Radiação infravermelha - Molécula absorve a energia e a converte em energia de vibração molecular - Energia transmitida. Já a transmitância = energia transmitida/ energia incidente.

As moléculas na fase gasosa efetuam movimento de translação e a energia cinética contribui com a energia interna das partículas. As moléculas também tem energia cinética de rotação, e as transições podem ser observadas através de espectros (MOORE,1976; ATKINS; PAULA, 2002).

Nas vibrações as moléculas também armazenam energia, e as transições entre os estados de vibração se manifestam nos espectros de infravermelho (ATKINS; PAULA, 2002).

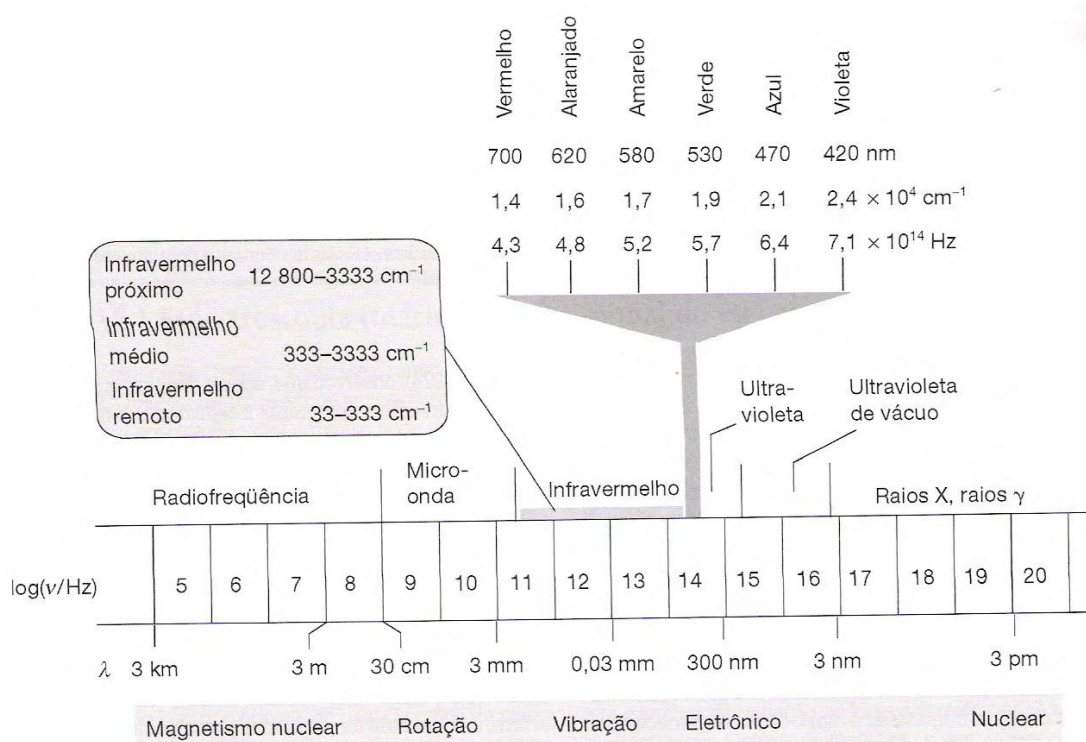


Figura 5: Espectro eletromagnético e classificação das regiões espectrais (ATKINS; PAULA, 2020, p. 198).

A figura 5 resume as frequências, comprimentos de onda e números de onda da radiação nas diversas regiões do espectro eletromagnético e, também, aponta o tipo de excitação molecular pertinente e característico de cada região.

A localização de uma banda de absorção no infravermelho pode ser especificada em unidades relacionadas com a frequência (ν) pelo seu comprimento de onda (λ) medidos em centímetro ou através de seu comprimento de onda (λ) medidos em micrômetros: $\nu = 1/\lambda$ (λ em cm) ou $\nu = 10000/\lambda$ (λ em μm).

Os espectros de absorção obtidos da interação da radiação IR com a estrutura molecular fornecem informações sobre a estrutura da própria molécula, sobre a interação de uma molécula com as vizinhas e sobre a estrutura cristalina do sólido. O uso da técnica de absorção IR está restrito às moléculas que têm momento de dipolo ou que possam gerá-lo no seu movimento vibracional ou rotacional em que foi induzido pela radiação incidente (SKOOG et al., 2002).

Sobre a propriedade de ligação e seus reflexos na absorção, tal como qualquer oscilador harmônico, quando uma ligação vibra, sua energia de vibração está contínua e periodicamente mudando de energia cinética para potencial, e vice-versa. A quantia total de energia é proporcional à frequência da vibração,

$$E \propto h\nu$$

Que, para um oscilador harmônico, é determinada pela constante de força K do elástico, ou sua rigidez, e pelas massas (m_1 e m_2) dos dois átomos unidos. A frequência natural de vibração de uma ligação é dada pela equação

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Em que c é a velocidade da luz μ é a massa reduzida do sistema é dado pela razão entre o produto das massas e a soma das mesmas. A força K é uma constante que varia de uma ligação para outra.

2.2. Estrutura e funcionamento de um espectrômetro FTIR

Os três componentes básicos de um espectrômetro: a fonte de radiação no infravermelho médio; um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel; e um divisor de feixe, composto de um cristal de KBr (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). Ao incidir um feixe de radiação no interferômetro de Michelson, ao passar pelo espelho semi-prateado (divisor de feixe) divide-se, percorrendo dois caminhos distintos e perpendiculares entre si, ou seja, 50%

da radiação é transmitida e 50% é refletida (figura 6). Ambos retornam ao divisor de feixes se recombinando com um perfil do batimento.

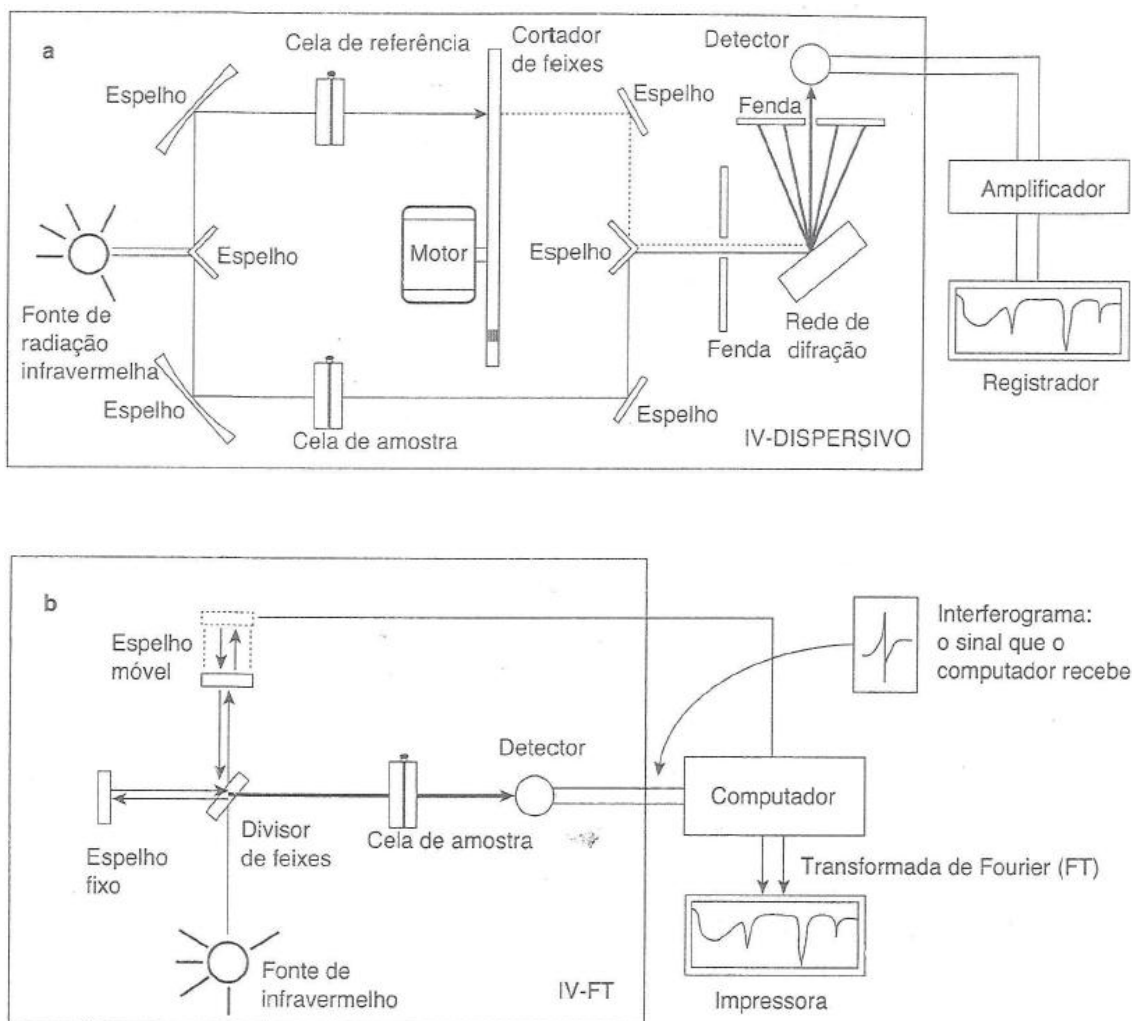


Figura 6: Diagrama de um espectrofotômetro dispersivo (a) transformada de Fourier (b)

Conforme a posição do espelho móvel, tem como máxima interferência construtiva uma determinada frequência, tal que no intervalo de espaço percorrido pelo espelho, as frequências entre 650 e 4000 cm^{-1} assumem o máximo de interferência pelo menos uma vez. Após o feixe incidir na amostra é direcionado a um detector fotossensível que irá captar o sinal luminoso, transformando-o em um interferograma, que por sua vez, passará pela Transformada de Fourier, convertendo o interferograma em um espectro de absorção óptica infravermelha, sendo do tipo intensidade de absorção (ou absorvância) em função do número de onda (relacionado à energia vibracional da molécula) (FIGUEIREDO, 2009; BAES e BLOOM, 1989).

2.3. Lei de Lambert Beer e a densidade de coluna (N)

A absorção da radiação pelas moléculas da amostra em determinado número de ν que depende de alguns fatores, o da capacidade de cada molécula absorve os fótons com aquele número de onda. E do número de moléculas ao longo do caminho atravessado pela radiação. Neste estudo de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) a equação de Lambert-Beer ser utilizada para cada espectro em uma escala de profundidade óptica pela relação para diferentes absorções:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\epsilon(\nu) N]$$

em que $I(\nu)$ é a intensidade do feixe de infravermelho depois a amostra e $I_0(\nu)$ é a absorção do feixe da onda inicial. Aqui, $\epsilon(\nu)$ é o coeficiente de absorção da amostra de número de ondas dependentes (em cm^{-2}) e N é a densidade de coluna (moléculas cm^{-2}). A relação de absorção pode ser reescrita usando a equação:

$$A(\nu) \equiv \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\epsilon(\nu)N}{\ln 10}$$

E o fator $\ln 10 = 2,3026$. A lei de Lambert-Beer diz que a intensidade da radiação através da amostra decai exponencialmente com a absorbância. Para uma banda de largura $\nu_2 - \nu_1$, N é obtido através de uma integração da equação xx sobre toda a banda:

$$N = \frac{\ln 10 \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu k) d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon(\nu k) d\nu} = \frac{2,3 \text{ } S(\nu k)}{A\text{-Value}}$$

Em que $\int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu k) d\nu$ é a força da banda ou *A-Value* da banda k representa a eficiência que tem a molécula de absorver luz nesse intervalo da banda. Os valores *A-Value* dependem do tipo de estrutura cristalina da molécula. A integral $\int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu k) d\nu$ é determinada pela área do pico correspondente à absorção no espectro de absorbância.

Além disso, Segundo Person (1981) a intensidade de uma banda vibracional é definida como absorvância integrada,

$$A = \frac{1}{cL} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) d\nu$$

onde C é a concentração dado em molécula por cm^3 , L é o caminho óptico ν é a frequência em cm^{-1} , I_0/I são intensidade do feixe transmitido e incidente.

2.4. A molécula de CO_2

O CO_2 é uma molécula triatômica linear centrada pelo átomo de carbono (C) e com duplas ligações (σ e π) para os átomos de oxigênio (O). O carbono, onde o carbono compartilha dois pares de elétrons ou faz duas ligações duplas com cada átomo de oxigênio. É um gás que tem um odor ligeiramente irritante, incolor e mais pesado que o ar. Constituído por moléculas de geometria linear e de caráter apolar, com massa molar 44.010 g/mol, densidade 1.977 g/L gás a 1 atmosfera e a 0 °C, ponto de fusão – 56,57 °C a 0,53 MPa, e ponto de ebulição 216,6 K a 5,185 bar (RUSSELL, JONH B, 1994; MCMURRY, JONH, 2011).

O espectro de energia do CO_2 na região do infravermelho é resultado principalmente pela interação de dois termos: o de Vibração e o de Rotação. Este modelo de espectro é conhecido como Rovibracional.

Este termo surge do fato de que os potenciais de interação $V(r)$ entre átomos numa molécula poderem ser associadas uma estrutura de poço, tendendo a infinito para distâncias inter-atômicas próximas a zero, tendendo a zero para distâncias inter-atômicas muito grandes e com um valor negativo mínimo para uma posição de equilíbrio (Req).

Um modelo para estes potenciais, mostrado na figura XX, proposto por Lennard-Jones, considera os potenciais de interação como sendo da forma $V(r) = Ar^{-1/2} - Br^{-6}$. O modelo de Lennard-Jones encaixa-se bem nos potenciais inter-atômicos, porém sua resolução não é simples, por isso algumas aproximações devem ser feitas para facilitar os cálculos.

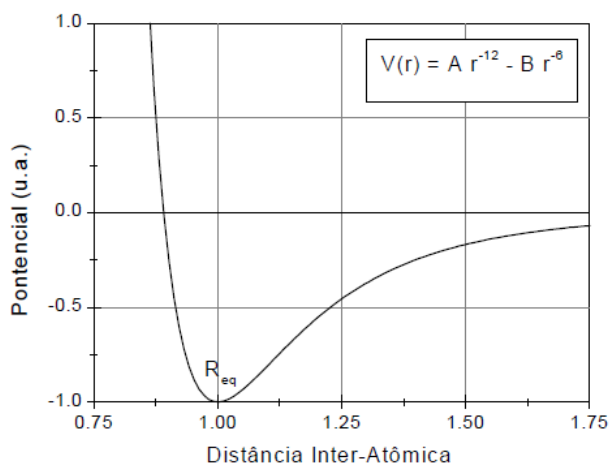


Figura 7: Modelo de Lennard-Jones para os Potenciais Inter-Atômicos $V(r)$

Para a região próxima da posição de equilíbrio, podemos fazer uma aproximação para estes potenciais como sendo de osciladores harmônicos simples $V_{obs}(r) = Kr^2$, figura 8.

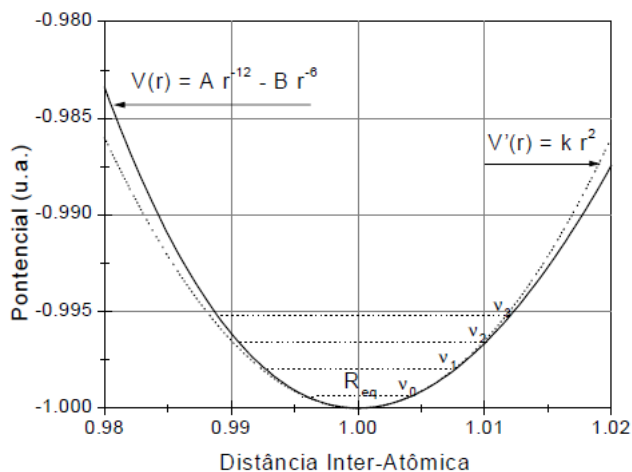


Figura 8; Aproximação de Oscilador Harmônico Simples (Hv)

Como a aproximação de oscilador harmônico simples (OHS) só é válida na região próxima à posição de equilíbrio (R_{eq}), onde o potencial é mínimo, o mesmo deve ser utilizado para moléculas com energias de interação inter-atômicas próximas do seu estado fundamental. Nesta aproximação, por analogia com os osciladores clássicos,

pode-se imaginar como se os átomos estivessem oscilando (vibrando) em torno da posição de equilíbrio, por isso são chamados de estados vibracionais. Portanto, nesta aproximação, a Hamiltoniana vibracional (H_{Vib}) será igual a de um oscilador harmônico simples:

$$H_{Vib} = P^2/2m + Kr^2/2$$

A solução da aproximação de oscilador harmônico simples (H_{Vib}) nos dá autovalores de energia (E_v) para os estados vibracionais da molécula. Enquanto as moléculas di-atômicas possuem apenas 1 modo vibracional, as demais possuem um número maior de modos vibracionais, que são normais (ortogonais) entre si. Para a molécula de CO_2 podemos calcular o número de modos normais (N modos) multiplicando o seu número de átomos ($n=3$) pelo número de graus de liberdade tridimensionais (3), subtraindo do total os graus de liberdade de translação (3) e rotação da molécula inteira. Como esta molécula é linear possui apenas 2 graus de rotacionais, portanto temos:

$$N_{modos} = 3n - 5 = 4 \text{ modos}$$

Dos 4 modos normais de vibrações do CO_2 , 2 são degenerados, portanto temos apenas 3 modos distintos mostrados na figura 4 com suas respectivas energias.

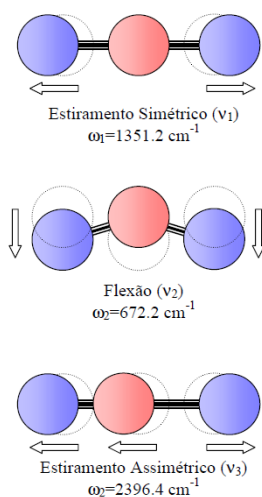


Figura 9: Aproximação de Oscilador Harmônico Simples (H_v)

A propriedade das moléculas de CO_2 absorver luz IR numa curta faixa de frequência, em vez de apenas a uma única frequência, ocorre porque além da vibração

da molécula alterada pelo fóton infravermelho quando absorvido, ocorre também uma variação na energia rotacional da molécula em torno de seu próprio eixo.

Para o CO₂ absorção máxima de luz na região do infravermelho ocorre no comprimento de onda de 15 μm, que corresponde à frequência de 2x10¹³ ciclos por segundo (Hertz); a absorção ocorre nesta frequência particular devido a vibração de deformação angular da ligação O = C = O. Na fase gasosa também absorve fortemente a luz IR com comprimento de onda de 4,26 μm, que corresponde a uma frequência de 7x10¹³ ciclos por segundo da vibração de estiramento antiassimétrico do O = C = O (MOORE, 1976).

2.5. Reações induzidas por íons

Reações envolvendo íons e moléculas na fase gasosa estão entre as mais importantes no meio interestelar, porque tanto a radiação UV, raios-X e raios cósmicos podem ionizar as espécies neutras. Diversas reações ocorrem quando há interação com íons no meio interestelar. A alta taxa das reações íon-molécula é devida ao potencial de interação induzido pela polarização que se sobrepõe a qualquer barreira de ativação envolvida. A polarização aparece quando há interação da espécie neutra com o íon, gerando uma distribuição não uniforme de cargas. A região com maior densidade de elétrons é mais fortemente atraída pelo íon, levando a uma colisão entre as duas espécies. Outro fator que contribui para que as taxas de reação sejam maiores do que aquelas calculadas para espécies neutras é que o potencial de interação do dipolo induzido diminui com o fator de r^{-4} , onde r é a distância entre as espécies. Por outro lado, o potencial de interação para espécies neutras cai mais rapidamente, por que diminui com o fator de r^{-6} . A taxa dessas reações é calculada pela taxa de Langevin, dada por (TIELENS, 2005):

$$k_L = 2\pi e (\alpha\mu)^{1/3}$$

onde e é a carga do elétron em C (no sistema cgs C tem unidade de $\sqrt{cm^3 gs^2}$), α o parâmetro de polarizabilidade, que é da ordem de $10^{-24} cm^3$ e μ a massa reduzida em g.

A química desencadeada na presença de átomo de carbono é diversa. Muitos dos carbonos acumulados em nuvens moleculares está na forma de CO. As reações entre CO e H possuem uma barreira de ativação, porém é uma reação eficiente. O radical formil, que é formado e convertido em formaldeído pela acumulação de H. Como ele e

instável ao ataque de H, isso leva a formação de um radical methoxy, que formara o metanol em seguida. Algumas reações envolvendo espécies intermediárias como HCO e CH₃O são desencadeadas na presença C, N ou O. Nestes caminhos, podem ser formadas a formamida, etanol e ácido fórmico. A eficiência desses caminhos depende da taxa de acumulação de H na superfície dos grãos.

Um fator importante nos modelos astrofísicos, é o tempo de adsorção das moléculas. Dois modelos podem ser considerados: (i) condensação direta de moléculas preexistentes vindas do gás. e (ii) reações envolvendo átomos adsorvidos e radicais na superfície dos grãos. Usando como exemplo alguns modelos da nuvem escura de Touro (Jones & Williams 1984) e assumindo a abundância de moléculas na fase gasosa de Herbst & Leung 1986, os tempos de acumulação de moléculas nas superfícies dos grãos para a formação do gelo de água podem chegar a 10 Gyr (10 bilhões de anos). Como o tempo de vida de uma nuvem molecular é menor que 100 Myr (100 milhões de anos), o cenário para a formação de mantos de gelo é melhor explicado pelo segundo modelo que pelo primeiro.

A formação do gelo astrofísico só é iniciada se as condições da temperatura de condensação forem atingidas. Essa temperatura varia entre cada molécula e entre as misturas de moléculas devidas a sua energia de ligação. Porém se a temperatura de sublimação de cada espécie for atingida, esta voltará para a fase gasosa. A do CO₂ 83 K em laboratório e no espaço 50 K (Tielens 2004). Essa diferença é devida às diferenças entre as condições que podem ser atingidas no laboratório e no espaço. Outro fator importante, é que a maioria dos gelos astrofísicos não estão puros, mas encontram-se em misturas com outras espécies. Isso altera a temperatura de sublimação para cada conjunto.

Como objetivo essa pesquisa propõe analisar os efeitos físicos químicos produzidos no dióxido de carbono sólido, quando irradiado por feixes de íons leves com energia de 1,7 e 2,0 MeV. Entender os efeitos com a variação de temperatura e mudança de projétil (He⁺, H⁺, N⁺).

2.6. Interação do íon mais condensado

Na interação íon – sólido é caracterizado por uma sucessão de colisões entre o projétil lançado e o átomo do alvo, o que acarreta na transferência contínua de energia

do íon ao sólido. A taxa de perda de energia cinética do íon em função da distância percorrida no sólido será chamada de frenagem ou Stopping Power (Se).

Para íons com altas energias, a transferência de energia ocorre por interação coulombiana com elétrons no alvo, que é o Stopping Power eletrônico. Já para projéteis com baixas energias, a transferência ocorre através de colisões elásticas com núcleos atômicos dos átomos do alvo, nesse caso o Stopping Power é nuclear.

A relaxação da energia no alvo pode gerar processos como: aquecimento; modificação da estrutura do alvo; reações químicas e dessorção de moléculas presentes na superfície. Daí faz-se necessário um estudo da sublimação e do Sputtering (Y).

As mudanças na composição química do gelo são geradas por dissociação e por formação de novas espécies moleculares, essas modificações são observadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho.

2.7. Seção de choque a partir da fluência

Deduções das equações usadas nas medidas

2.7.1. *Sputtering*

Sputtering é bem conhecida a partir de metais bombardeados por íons. E pode ser descrito como uma sequência de eventos em que as partículas alvo são postas em movimento, desde a primeira colisão entre o átomo primário e um átomo-alvo até a ejeção de partículas resultante de colisões entre partículas.

O processo é caracterizado pelo rendimento de sputtering (Y), o número de moléculas (ou átomos) ejetadas por projétil incidente. Sputtering pode ocorrer em qualquer material como resultado do momento transmitido pelo projétil em colisões com átomos alvo, para este processo, denominado elástico, sputtering, Y é proporcional à energia depositada pelo projétil perto da superfície quando, e inversamente proporcional à energia de ligação dos moléculas à superfície. Sputtering é bastante bem compreendido para metais simples, mas não para isoladores moleculares, como o gelo de água. Estudos experimentais de sputtering e emissão de íons secundários do gelo foram realizados há mais de duas décadas, quando Brown et al. Descobriram que os prótons MeV em filmes finos de gelo várias ordens de magnitude são mais rápido do que o esperado para sputtering elástico. Brown et al. Ainda comenta que Y para íons

rápidos é proporcional ao quadrado da energia eletrônica de energia próximo à superfície. Evidência deste sputtering eletrônico em gelo também esteve presente nas observações de emissão de aglomerados de água ionizados de gelo por 80 eV elétrons. Para temperaturas de gelo inferiores a cerca de 60 -100 K, o rendimento total permanece essencialmente constante e aumenta rapidamente à temperaturas mais elevadas.

Capítulo 3

3 Metodologia Experimental

3.1 Aparato experimental

3.1.1 Vandergraf PUC, linha FTIR

Os experimentos foram realizados com um acelerador eletrostático linear, do tipo Van de Graaff, modelo KN4000, fabricado pela High Voltage Engineering Corporation, capaz de gerar potenciais elétricos de até 4 MV e produzir feixes iônicos com corrente na faixa do nano ao microampère. O sistema do acelerador até a câmara de análise, mostrado na figura xx é constituído por: uma fonte de íons, do tipo radiofrequência, capaz de ionizar gases, um tubo acelerador vertical e seus elementos eletrostáticos focalizadores, um ímã analisador de 90° para seleção de carga e de momentum do íon acelerado, um quadrupolo magnético para focalizar o feixe, um ímã horizontal (swipt) que direciona o feixe horizontalmente a sete linhas de análise, posicionadas respectivamente a ângulos de - 45° a + 45°, espaçados de 15°, *câmaras de análise* especializadas das linhas RBS, PIXE, FTIR e MS-TOF (figura 10).





Figura 10: (a) Acelerador Vandergraf; (b) ímã analisador de 90° para seleção de carga e de momentum do íon acelerado; (c) Linha FTIR com o quadrupolo.

A unidade fonte de íons é constituída de uma ampola de quartzo, no interior da qual é produzido um plasma. Quatro pequenas garrafas metálicas, contendo respectivamente os gases H_2 , D_2 , He e N_2 , pressurizados até ~ 300 psi ~ 20 bar, são acomodadas dentro do terminal de alta tensão. O gás de trabalho é selecionado através de uma válvula comandada remotamente; ele flui para a ampola de quartzo onde é submetido a campos elétricos oscilantes na faixa de radiofrequência. Os íons positivos do plasma são inicialmente acelerados no plasma no interior da ampola até um canal extrator.

Bombas mecânicas, difusoras e turbo-moleculares são empregadas na obtenção de ambientes de gás residual em pressões de alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ mbar) no interior das canalizações do feixe. No final da linha FTIR, a única utilizada neste trabalho, uma câmara de análise é mantida em pressões de ultra-alto-vácuo (UHV, $\sim 10^{-9}$ mbar) por duas bombas turbo-moleculares e uma bomba iônica (figura 11).

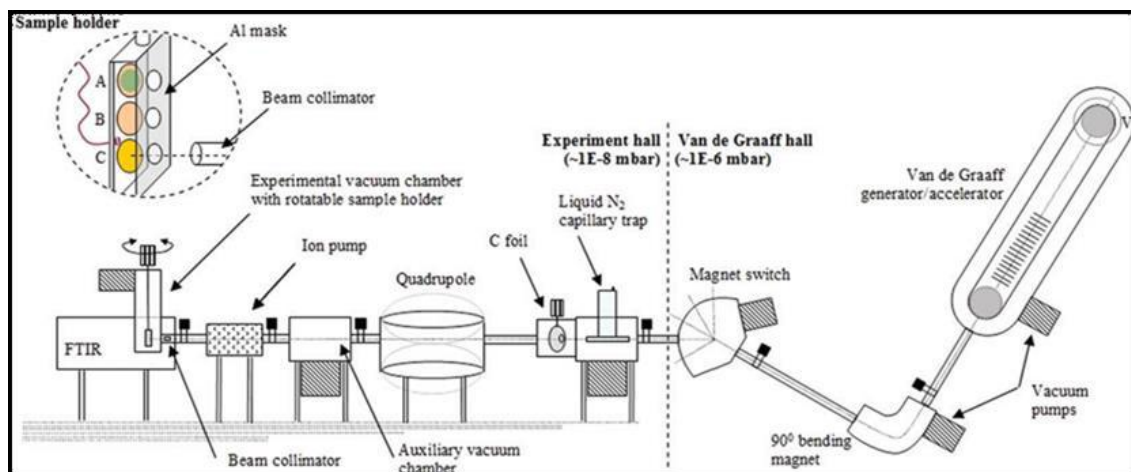


Figura 11: Ilustração do aparato experimental montado no laboratório Van de Graaff – PUC-Rio

A Espectroscopia de infravermelho fundamenta-se na interação da luz infravermelha com a matéria, uma vez que níveis energéticos moleculares são populados por transições vibracionais frequências típicas no infravermelho. Trata-se de uma técnica restrita às moléculas com momento de dipolo não nulo ou que possam gerá-lo seja a partir da própria radiação infravermelha, e até mesmo a partir da interação com moléculas vizinhas. Os níveis vibracionais podem ser descritos de maneira simplificada através da aproximação de um oscilador harmônico quântico. A absorção óptica é ressonante, isto é, para que a luz seja absorvida a molécula precisa receber radiação com a mesma energia (frequência) de uma das transições entre estados correspondentes às vibrações naturais.

3.1.2 Linha FTIR criostato

O criostato utilizado, modelo CCS-UHV/204, foi fabricado pela JANIS RESEARCH COMPANY. Seu funcionamento baseia-se no movimento de um pistão no interior de uma cabeça fria a dois estágios que impõe ciclos de expansão e compressão de hélio gasoso. O 1º estágio abaixa a temperatura a 80 K e o 2º estágio permite variá-la na faixa de 10 a 350 K, estabilizada a 0,3 K. Na extremidade do 2º estágio há um dedo frio de cobre com um sensor térmico embutido e é nele que a amostra deve ser

termicamente conectada. O corpo do criostato é preso à câmara de análise através de um flange de inox padrão CF150; um sistema apropriado permite a rotação da cabeça (e da amostra) em torno do eixo vertical que contém o centro da câmara. Como ilustra a Fig. 8, um tubo protetor de cobre preso ao 1º estágio recobre um tubo interior também de cobre, parcialmente folheado a ouro, conectado ao 2º estágio. Este tubo protetor envolve as peças do 2º estágio, blindando-as da radiação térmica das paredes da câmara que estão a 300 K. A grande seção transversal da barra que conecta o porta-amostra ao dedo frio garante grande condutividade térmica a ela.



Figura 12: A esquerda o corpo do criostato e a direita o porta amostra acoplado ao criostato.

3.1.3 Linha FTIR sistema de Gás

O Sistema de gás é composto por uma bomba de vácuo, sistema de tubos e mangueiras que contém uma entrada para o Gás CO_2 , o mesmo passa pelo sistema até chegar a câmara em que é depositado o gás no porta amostra sobre o substrato, demonstrado na figura 13. A câmara de mistura foi usada para fazer a purça do sistema de admissão na amostra.



Figura 13: Sistema de Gás

3.2 Rotina Experimental

As mudanças na composição química do gelo se dão por dissociação das moléculas que o constituem e, por conseguinte, formação de novas espécies moleculares cuja identificação e a taxa de formação foram aqui obtidas pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. As medidas foram feitas no acelerador de íons do Laboratório Van de Graaff da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Puc-Rio) na linha de análise FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). De maneira geral, o aparato experimental de análise das amostras irradiadas é composto de: 1) um criostato conectado termicamente ao substrato; 2) controlador de temperatura do criostato; 3) Integradores de corrente para contagem dos íons; 4) sistema de introdução de gás; 5) Espectrômetro FTIR (S. Pilling, et al 2010).

A energia feixe de íons usado para bombardear a amostra, tinha energia de 2 MeV para H^+ e He^+ e de 1,7 MeV para N^+ . A fluência dos feixes foi determinada através das medidas das cargas elétricas depositadas em um colimador a um metro de distância, antes do substrato em um copo de Faraday na posição do alvo. Polarizando-se

adequadamente o colimador e o copo de Faraday ($\sim + 60$ V), para evitar a perda de mais de um elétron por íon incidente, pôde-se obter a corrente, que integrada no tempo, fornece diretamente o número de íons que chegam à amostra. A medida da corrente do colimador durante todo o processo de bombardeio corrige possíveis flutuações no feixe, uma vez que este se relaciona diretamente com a quantidade de íons que incidem na amostra, já que o perfil transversal do feixe é totalmente uniforme. Para este trabalho a fluência (número de íons por unidade de área da amostra) variou entre $1,1 \times 10^{10}$ a 9×10^{13} íons.cm⁻².

O gelo de CO₂ foi formado por condensação num substrato de seleneto de zinco (ZnSe) no interior de uma câmara de vácuo a uma pressão de câmara de 8×10^{-8} mbar. O substrato, anteriormente à deposição, estava resfriado pelo criostato às temperaturas de estudo 10 K, 40 K, 60 K e 75 K. As temperaturas superiores foram determinadas após um estudo do limite no qual a sublimação da molécula de CO₂ interferia na estabilidade do filme, que para as condições de trabalho foi de 78K como temperatura limite para o nosso estudo. O criostato utilizado permite regular a temperatura da amostra entre 8 K e 300 K aproximadamente. Após cada passo de irradiação com íons (H⁺, N⁺ e He⁺) efetuou-se medidas de absorção infravermelha do gelo na região do infravermelho de 400 a 4000 cm⁻¹ utilizando-se para tal um espectrômetro FT-IR (Jasco 4100).

Assim, neste processo repetitivo em que se bombardeia a amostra e coleta o espectro infravermelho da amostra irradiada, obtém-se ao seu final uma coleção de espectros de infravermelho. Cada espectro estará associado a cada processo de irradiação (de forma acumulativa) e, por conseguinte à quantidade (fluência) de íons incidentes no gelo de CO₂. Pode-se então, por inspeção dos espectros, observar a evolução dos filmes de gelo quanto à destruição, formação de novas espécies e sputtering em função da fluência.

Ao se trabalhar com essa técnica de espectroscopia infravermelho, um aspecto importante é a densidade da coluna N da espécie a ser estudada. No caso do gelo CO₂ pode ser calculada usando a relação da equação 1 (L. B. d' Hendecort *et al* 1986):

$$N = \frac{2,3}{A} \int Abs(\nu) d\nu \quad (\text{molécula.cm}^{-2}) \quad (1)$$

onde, o A é força de banda (*band strength*) ou mais simplesmente *A-value*. Esta constante depende do modo vibracional da molécula e do meio químico ou cristalino em

que a molécula se encontra na amostra. A integral é a absorbância integrada sobre toda a largura da banda de absorção (área do pico no espectro de absorção IR). A tabela 1 apresenta os valores de *A-value* usados no cálculo da densidade de coluna para todas as temperaturas e bandas observadas. Usou-se valores conhecidos da literatura e para os que não foram encontrados foi feito um ajuste linear simples, pois variam muito pouco com a temperatura (P. A. Gerakines, 1995).

Tabela 1 - Moléculas em estudo, bandas e A-value (10^{-17} cm/molécula) nas quatro temperaturas.

Wavelength (cm ⁻¹)	Molecule	Assignment	A _{10K}	A _{40K}	A _{60K}	A _{75K}	Ref.
2345	CO ₂	ν_3	7,6*	7,46*	7,4	7,3	*Yamada & Person (1964)
2140	CO	ν_1	1,1*	1,1*	1,1	1,1	*Jiang et al (1975)
2045	CO ₃	ν_1	8,9*	8,9*	8,9	8,9	*C.J.Bann et, et al (2005)
1044	O ₃	ν_3	1,53*	1,53	1,53*	1,53	*Bennet e Kaiser (2008)

Capítulo 4

4 Resultados experimentais

4.1 Estudo da sublimação

Foi realizado um estudo de temperatura da molécula CO₂, para observar em qual temperatura não sublima. Nessa figura 10 colocamos o gás CO₂ na câmara de análise a uma temperatura de 80 K

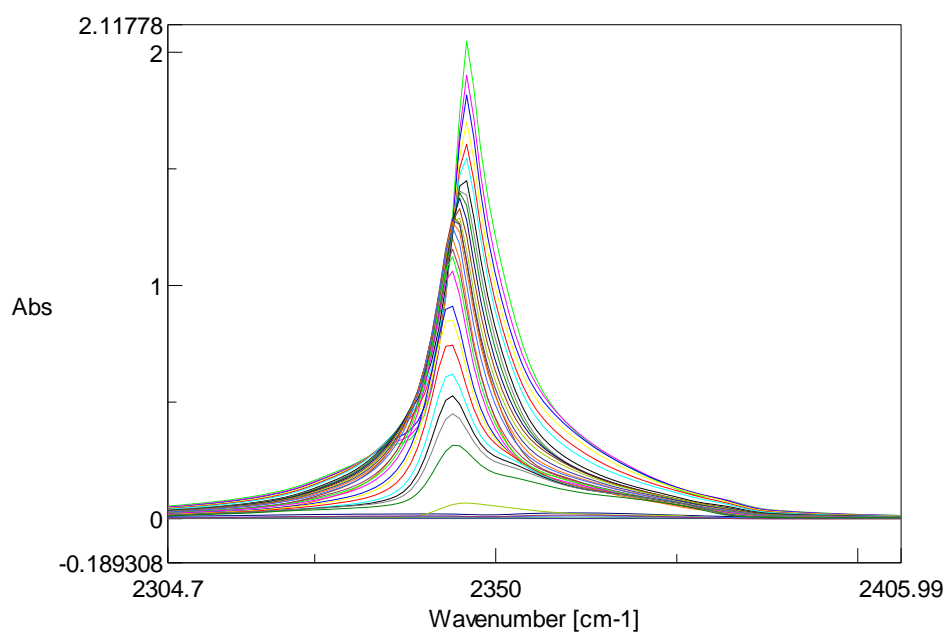


Figura 14: Monitoramento da molécula CO₂ a 80 K

Para esse monitoramento nas temperaturas de 80, 77, e 75 k, foram feitos espectro a cada 10 minutos e para cada um tivemos a área desse espectro mostrado na figura 11,12 e 13.

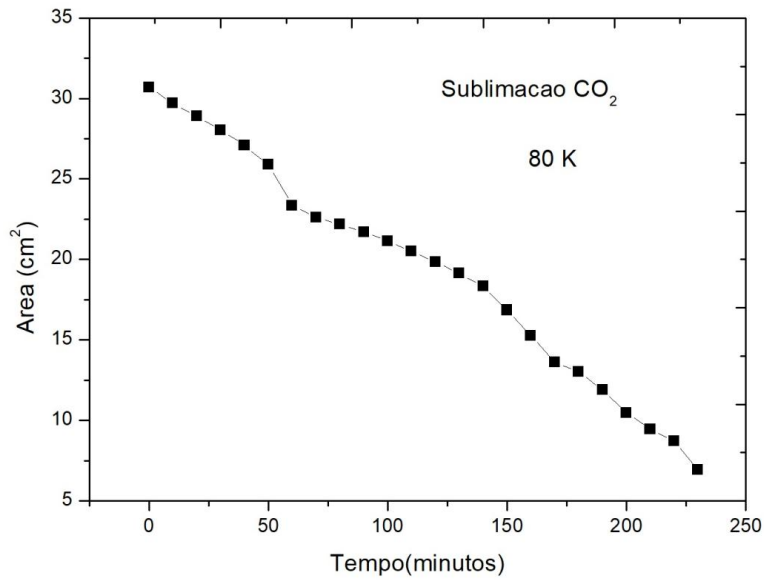


Figura 15: gráfico da Área em função do tempo sublimação CO₂ a 80 K

Para temperatura de 77 K ainda fazendo as absorções a cada 10 minutos e depois em 20 minutos.

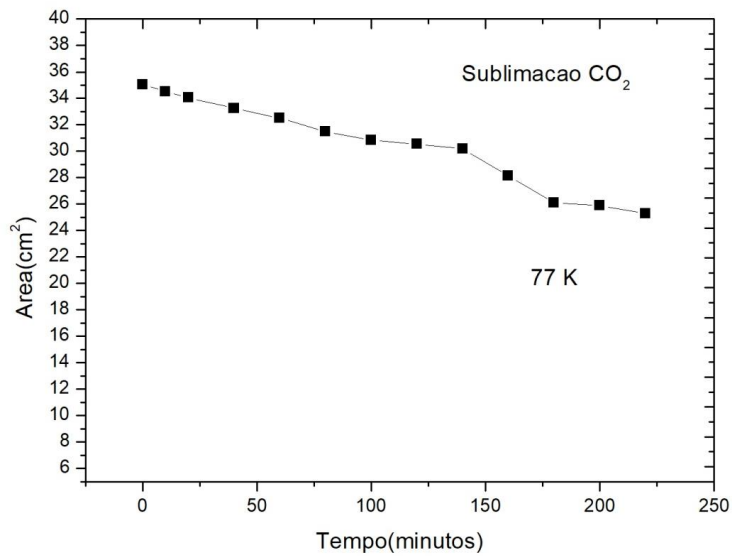


Figura 16: gráfico da Área em função do tempo sublimação CO₂ a 77 K

Para temperatura de 75 K ainda fazendo as absorções a cada 10 minutos e depois em 20 minutos, em que a área se estabiliza no decorrer do tempo.

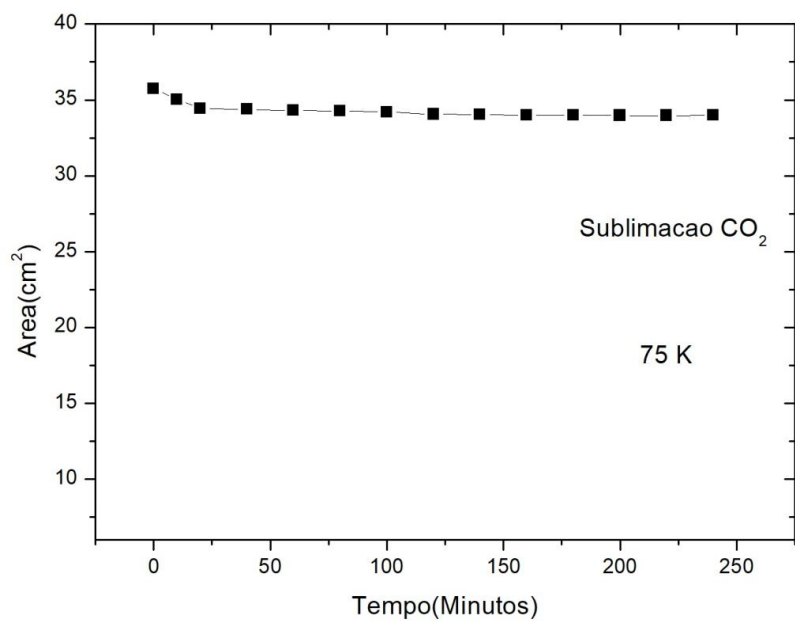


Figura 17: gráfico da Área em função do tempo sublimação CO₂ a 75 K

4.2 Deslocamento de bandas

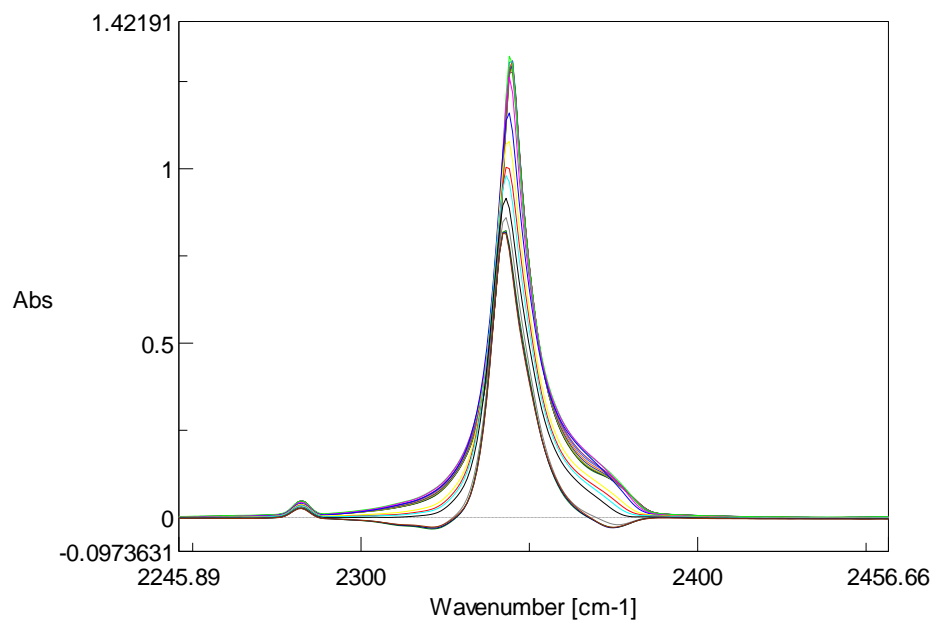


Figura 18: Molécula CO₂ irradiadas a 40 K por H⁺

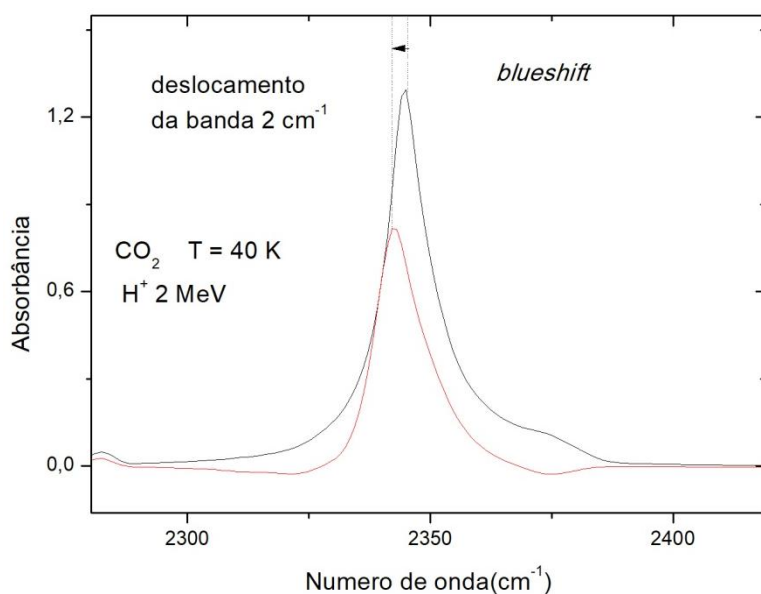


Figura 19: Deslocamento da banda CO₂, primeiro e ultimo espectro após irradiação.

Ao ser realizado as medidas de absorção foram observadas o efeito subidinha que tem relação com a estrutura cristalina da amostra sólida e houve também o deslocamento de bandas a medida que foram feitas as irradiações os espectro se afastavam para esquerda, ou seja, para o azul o que podemos chamar de *blueshift*.

4.3 Anneling

Essa medida foi realizada para observar o comportamento da estrutura da molécula. Na temperatura de 40 K o gás foi depositado no porta amostra, aumentamos a temperatura do sistema no limite da sublimação da molécula CO₂, retornamos a baixar a temperatura até 40 K e foram feitas o procedimento normal com as irradiações e fazendo os espectros. Nessa metodologia as moléculas adquirem energia cinética suficiente para “vencer” as barreiras de potenciais produzidos por defeitos no cristal (amostra). A molécula em estudo apresenta essa característica em porosidade e falhas no sólido cristalino da molécula, o que é observado esse efeito subidinha em todas as outras medidas realizadas. Espectros das bandas irradiadas após procedimento recozimento figura 20.

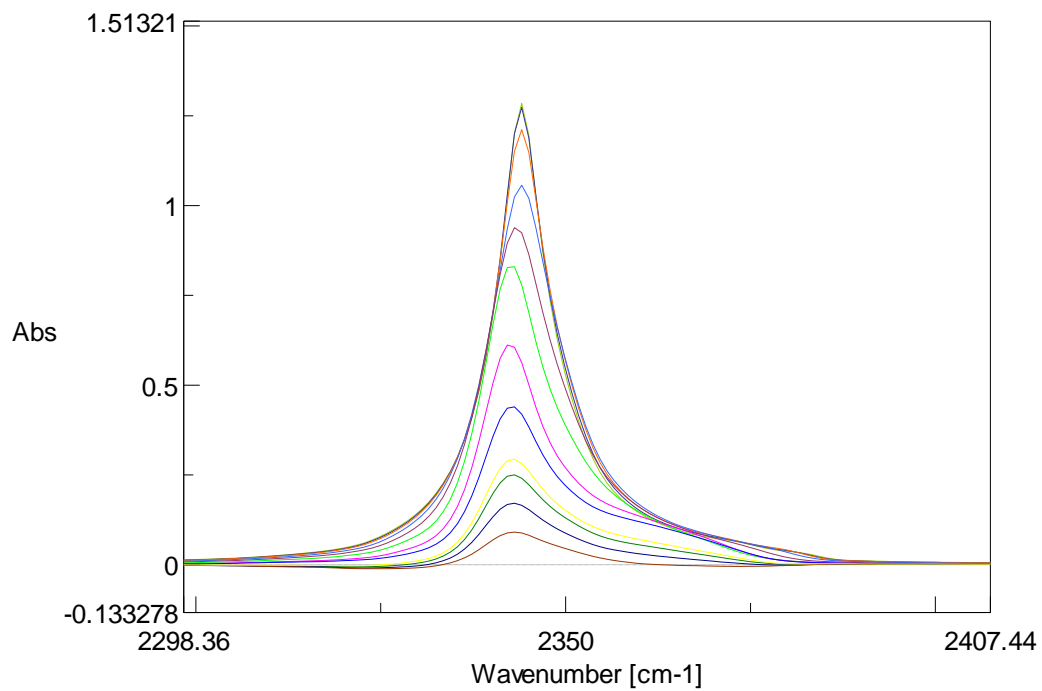


Figura 20: bandas (temperatura de 40 K por H⁺) irradiadas processo de Anneling para a amostra CO₂

Nessa medida usando a estratégia de aumentar a temperatura e voltar a temperatura inicial, foi realizado os procedimentos de irradiação e, a amostra não apresentou esse efeito subidinha figura 21.

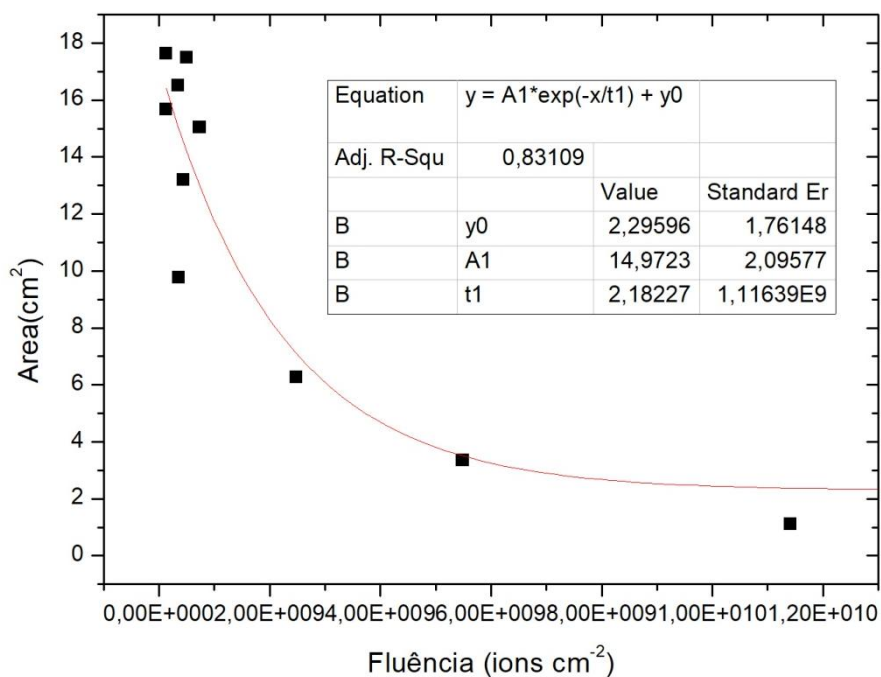


Figura 21: Estudo do Anneling, curva da área em Função da fluência.

4.4 Análise dos resultados: Estudo das bandas de degradação das bandas CO₂ (para as 4 temperaturas e 3 projéteis) e o estudo do espectros de criação das moléculas filhos CO, CO₃ e O₃

Após o depósito de um filme fino de CO₂ sobre o substrato, foi adquirido um espectro de IR, para identificação das bandas presentes na região de 400 a 4000 cm⁻¹ como mostrado na figura 1, à direita. A irradiação foi feita com feixe de íons de H⁺, He⁺ e N⁺ e ao fim das exposições observou-se a destruição do CO₂ e a formação de novas bandas (figura 1, à esquerda) que são atribuídas às moléculas filhas da molécula CO₂. A irradiação para cada tipo de íon foi feita nas quatro temperaturas, sendo que a temperatura mais alta foi de 75 K, pois para valores superiores a molécula de CO₂ sublima de forma a interferir nos resultados. Desta forma, essas medidas foram realizadas com a garantia que a diminuição da banda da molécula era devida principalmente à destruição induzida pelo projétil e não por sublimação direta.

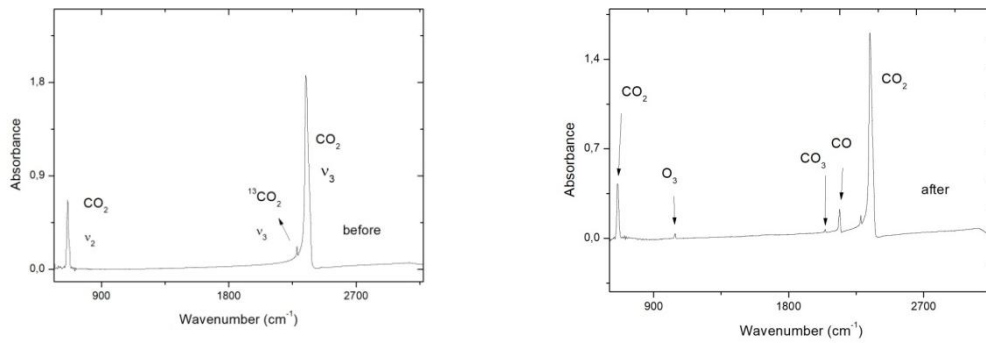


Figura 22: A direita espectro da amostra não irradiada; a esquerda representa a o espectro após a irradiação por He⁺.

Das áreas das bandas de absorção, obtêm-se as densidades de coluna em função da fluência, que possui um comportamento típico como o da figura 22, obtido com uma fluência final, acumulada, de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, para a banca do CO₂. As áreas das bandas foram medidas e convertidas usando a Equação. (2), gerando os valores apresentados na Tabela 22.

Na figura 2, curva do CO₂ irradiado por He⁺ de 2 MeV, a 60 K, pode-se observar no início uma mudança de fase (efeito subidinha) possivelmente devido a uma compactação do gelo (SEPERUELO et al, 2010). A partir do ajuste da curva (fig. 2) usando equação (2) determinou-se a seção de choque $\sigma_d = 3,94 \times 10^{-13} \text{ moléculas/cm}^2$ e o rendimento de sputtering $Y_o = 20,9 \times 10^5 \text{ (moléculas/partículas)}$, apresentado na tabela 2. De forma semelhante obteve-se os parâmetros para as demais temperaturas e íons, completando a tabela.

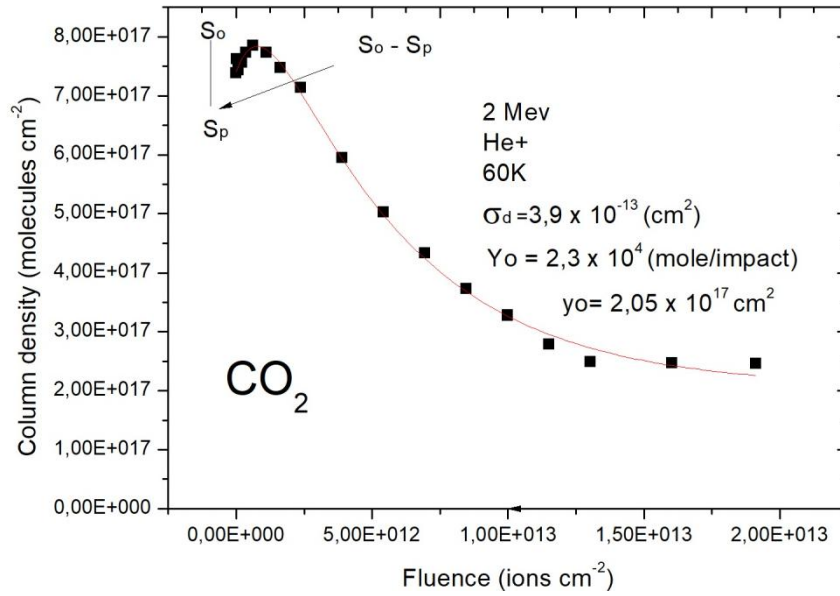


Figura 23: Evolução da densidade de coluna em função da fluência de íons de He⁺ (2 MeV) para a molécula de CO₂.(60 K).

Interpretamos que nas primeiras fluência da irradiação irradições pelos feixes de íons, a estrutura cristalina de uma amostra sólida pode se alterar devido ao aumento local de temperatura. Esta reorganização molecular caracteriza uma mudança de fase no sólido pois altera as condições de vibração das ligações químicas e, em consequência, modifica a absorvância óptica no infravermelho. No caso de análise da evolução química por FTIR, a modificação do *A-value* dá a falsa impressão de que a taxa de dissociação química é diferente (P. A. Gerakines, 1995). Então a variação do *A-value* tem que ser analisada simultaneamente com a radiólise. Para gelos porosos irradiados por MeV de íons, tem-se que a área *S(F)* de um determinado pico pode evoluir com a fluência conforme a eq. 2 (C. Mejía et al 2015).

$$S(F) = S_0 * \exp(-\sigma_d^{ap} F) - (S_0 - S_p) * \exp(-(\sigma_c + \sigma_d^{ap})F) + y_0, \quad \text{considerando}$$

, $\zeta = (S_0 - S_p) / S_0$ obtem-se:

$$S(F) = S_0 * \exp(-\sigma_d F) - S_0 \zeta \exp(-(\sigma_c + \sigma_d)F) \quad (2)$$

S(F) é a absorvância integrada, Onde *S_p* é a área do pico no espectro do gelo poroso depositado, *S₀* é um parâmetro interpretado como a absorvância integrada de um gelo compactado não irradiado, $\zeta = (S_0 - S_p) / S_0$ é a porosidade relativa, σ_c é considerada

como uma seção de choque de compactação, $\sigma_d^{\alpha P} = \sigma_d + Y_0 / N_0$ uma seção de choque de destruição aparente, σ_d uma seção de choque de destruição usual, Y_0 é o rendimento inicial de sputtering e N_0 é a densidade de coluna inicial dada pela Lei Lambert-Beer: $N_0 = \ln 10 S_0 / A_v^{\alpha q}, A_v^{\alpha q}$,

Onde o *A-value* $A_v^{\alpha q}$ é força da banda para o gelo compactado no equilíbrio ($F \rightarrow \infty$); A relação entre $A_v^{\alpha q}$ e o *A-value* usual para o gelo poroso não irradiado é $A_v^A = A_v^{\alpha q}(1-\zeta)$, onde ζ pode ser positivo ou negativo.

A diminuição da densidade da coluna de CO_2 está relacionada com a formação de outras espécies (devido a dissociação de CO_2), mas também deve ser avaliado o rendimento de sputtering, feito pelo ajuste do dados pela eq. (3)

$$N = N_0 \exp(-\sigma_d F) - Y_0 / \sigma_d (1 - \exp(-\sigma_d F)) \quad (3)$$

Por conseguinte, a espectrometria de IR não mede diretamente o sputtering, mas seu rendimento pode ser obtido analisando a evolução da densidade de coluna de CO_2 em função da fluência.

Tabela 2: Seção de choque de destruição (cm^2) e rendimento sputtering (molécula/partícula) da molécula CO_2 .

Temp.(K)	$\sigma_d(H^+)10^{-14}$	$\sigma_d(He^+)10^{-13}$	$\sigma_d(N^+)10^{-12}$	$Y_0(H^+)$	$Y_0(He^+)$	$Y_0(N^+)$
10	5,0	0,9	0,29	$4,8 \times 10^4$	$7,5 \times 10^4$	$26,8 \times 10^4$
40	0,9	4,1	3,06	$5,7 \times 10^4$	$10,3 \times 10^4$	$54,99 \times 10^4$
60	4,9	3,9	1,56	$6,4 \times 10^4$	$209,7 \times 10^4$	$382,8 \times 10^4$
75	8,7	58,2	45,21	$6,8 \times 10^4$	$302,2 \times 10^4$	$1127,2 \times 10^4$

A seção de choque de destruição aumenta com a temperatura, ou seja, na temperatura de 75 K nas moléculas de CO_2 são mais facilmente dissociadas quando comparado com à temperatura de 10 K. Dados obtidos para os outros projeteis revelam que é a mesma tendência. O íon de nitrogênio induz maior efeito dissociativo da molécula CO_2 se comparado com o íon de He^+ e H^+ (tabela 2). Essa característica do aumento com a temperatura e com o íon mais pesado também foi observada para o

sputtering, conforme reportado no trabalho de R.A. Baragiola, 2003.

Uma avaliação mais detalhada dos dados confirma a observação feita em outros sistemas de que as secções choque de destruição e formação de íons são regidas por uma lei de potência em função do poder de frenamento eletrônico (“stopping Power” eletrônico S_e) calculado: pelo programa SRIM (Ziegler, Biersack e Littmark, 1985). Isto é σ_d e $\sigma_f \sim S_e^n$.

Deve ser lembrado que o stopping power eletrônico é consideravelmente maior que o stopping Power nuclear ($S_e \gg S_n$), para o caso das medidas deste trabalho. A Figura 3a mostra que o valor de n aumenta com a temperatura indo de valores $n = 0,8$ para 10 K a 1,7 na temperatura de 75 K. Para as moléculas filhas CO, CO₃ e O₃ a mesma evolução é observada, com uma maior discrepância para a temperatura mais alta. Para as moléculas filhos e para algumas temperaturas, o parâmetro n relativo à formação dessas moléculas não foi determinado pois suas bandas não foram identificadas no espectro. Para cada temperatura o parâmetro (n) foi determinado por um ajuste linear da curva da seção de choque Formação/destruição em função *Stopping Power*; em um gráfico log-log, a inclinação dessas curvas é representada pelo parâmetro n .

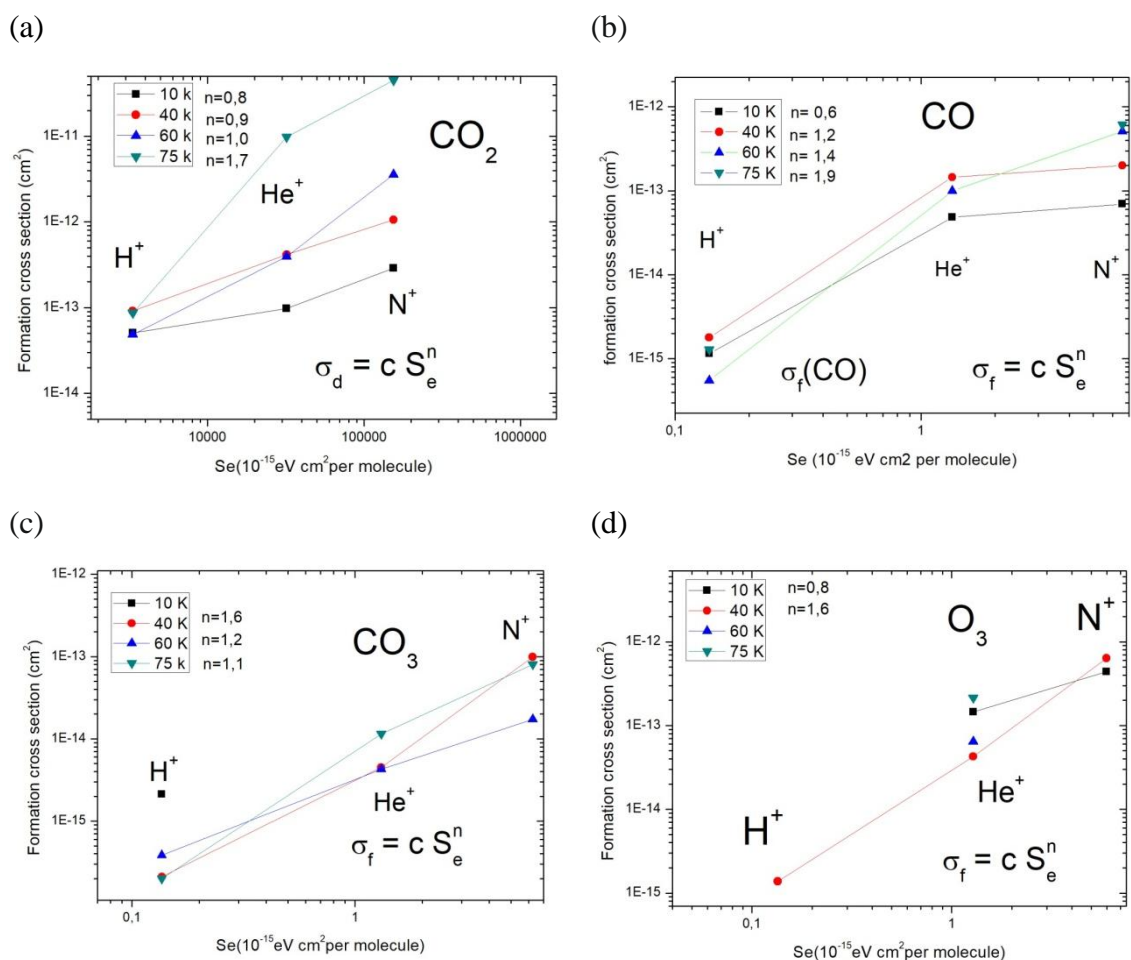


Figura 24: Variação da seção de choque em função do stopping power eletrônico. (a) seção de choque de destruição do CO₂; (b,c,d) seção de choque de formação do CO, CO₃ e O₃, respectivamente.

A dissociação molecular por íons leves é um fenômeno que pode depender da temperatura, como já discutido anteriormente, e isto também deve ser avaliado para os produtos separados (filhos). As interações de alto poder de parada eletrônica são mais eficientes para dissociar as moléculas da matriz e também, como consequência, para produzir novas espécies químicas. No trabalho de A. L.F Barros (2011), à temperatura constante, a análise da seção de choque de formação em função do *Stopping Power*, a molécula CO seguiu uma lei de potência $\sigma_f \sim S_e^{3/2}$ e para CO₂ $\sigma_d \sim S_e^n$ sendo que o parâmetro n ficou entre os valores 1 e 2, com a molécula bombardeada por íons ¹⁶O⁷⁺ e energia de 220 MeV. Resultados parecido também foram encontrados no trabalho de Gerakines et al. (2001), Brunetto et al. (2005) e Baratta et al. (2002) para as energias de 16 e 220 MeV e projeteis O, Zn e Kr com a molécula em estudo sendo o metanol, CH₃OH.

Os resultados desse trabalho também se apresentam numa lei de potência para sessões de choque de destruição e formação (em função do S_e), mas complementando este resultado observa-se que o parâmetro n (figura 4) apresenta uma variação com a temperatura. Uma primeira tentativa de ajuste foi tomar estes valores através dos seus valores médios para cada temperatura e a partir daí ajustar duas curvas que obedecem as funções do tipo exponencial $n = 0,7 + 1,4\exp(T/135,3)$ e linear $n = 0,6 + 0,01T$.

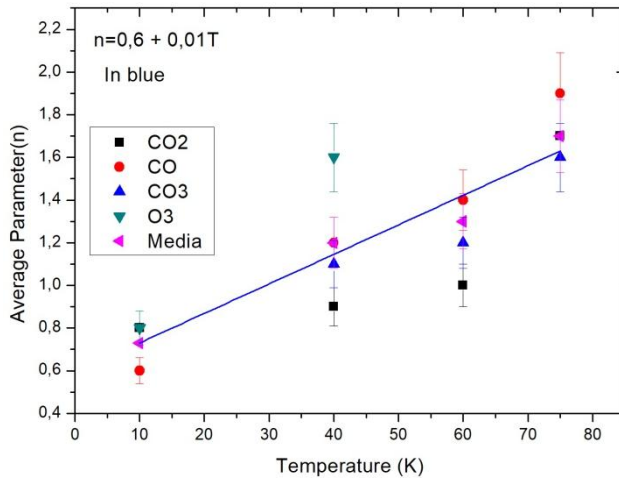


Figura 25: Dependência do parâmetro (n) com a temperatura (K).

Entres os resultados possíveis do processo de radiólise há a formação de produtos, aqui denominados de filhos, e que podem ser relacionados com fluência como pode ser visto na figura 5 que mostra variação da densidade de coluna das moléculas filhos CO, CO₃ e O₃ em função da fluência do feixe. É interessante notar que, com o aumento da fluência, os produtos passam por fases de crescimento (criação) no início da irradiação, quando são inexistentes ou relativamente pouco abundantes, e de diminuição (destruição, assim como a molécula CO₂), quando a abundância dos pais já se reduziu e/ou a dos produtos aumentou.

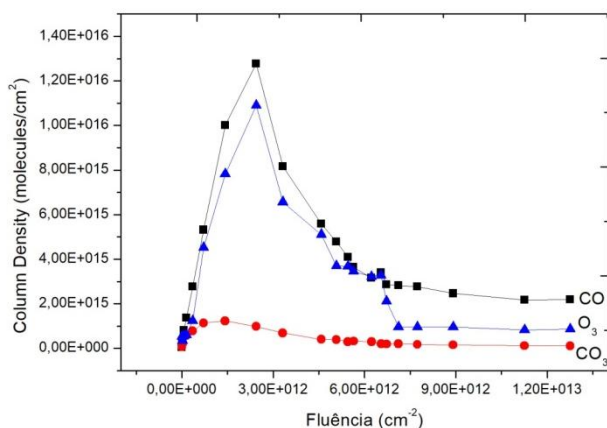


Figura 26: Dependência da densidade de coluna das moléculas filhas CO, CO₃ e O₃ em função da fluência. Feixe de He⁺ com 2 MeV incidida sobre CO₂ a 60 K.

O valores das seções de choque de formação e destruição das moléculas filhas para diferentes projéteis e temperatura, juntamente com o rendimento radioquímico são apresentados na tabela 3,4 e 5, ajustados a partir da equação 4.

$$N_i(F) = N_{1,0} \frac{\sigma_{f,i}}{\sigma_{d,1}^{ap} - \sigma_{d,i}^{ap}} [\exp(-\sigma_{d,i}^{ap} F) - \exp(-\sigma_{d,1}^{ap} F)], \quad (4)$$

onde o índice i representa parâmetros para moléculas filhas e índice 1 parâmetros relacionados a molécula “mãe” CO₂.

Tabela 3: Valores da seção de choque de formação σ_d (10^{-14} cm²) e destruição σ_f (10^{-14} cm²) e o rendimento radioquímico G (molecules/100eV).

Temp (K)	Molécula	σ_d	σ_f	σ_f / σ_d	-G destruição	G formação
10	CO ₂	5,0	-	-	1,5	-
10	CO	-	1,1	-	-	0,401
10	CO ₃	0,4	0,2	0,490	0,1	0,100
10	O ₃	-	-	-	-	-
40	CO ₂	0,9	-	-	0,3	-
40	CO	-	0,20	-	-	0,100
40	CO ₃	1,2	0,02	0,016	0,4	0,006
40	O ₃	1,7	0,14	0,079	0,5	0,039
60	CO ₂	4,8	-	-	1,5	-

60	CO	4,8	0,06	0,013	1,5	0,019
60	CO ₃	3,8	0,04	0,011	1,2	0,011
60	O ₃	-	-	-	-	-
75	CO ₂	8,6	-	-	2,6	-
75	CO	-	0,12	-	-	0,037
75	CO ₃	3,5	0,02	0,006	1,1	0,006
75	O ₃	-	-	-	-	-

Tabela 4: Valores da seção de choque de destruição σ_d (10^{-14} cm²) e formação σ_f (10^{-14} cm²) e dos rendimentos radioquímicos G (molecules/100eV).

Temp (K) íon He ⁺	Molécula	σ_d	σ_f	σ_f / σ_d	-G destruição	G formação
10	CO ₂	9,7	-	-	0,3	-
10	CO	9,7	6,8	0,700	0,3	0,200
10	CO ₃	-	-	-	-	-
10	O ₃	37,2	4,4	0,100	1,1	1,300
40	CO ₂	41,6	-	-	1,3	-
40	CO	65,3	14,5	0,200	2,1	0,500
40	CO ₃	144,0	0,5	0,003	4,4	0,015
40	O ₃	41,7	4,3	0,100	1,2	0,100
60	CO ₂	39,4	-	-	1,3	-
60	CO	39,3	9,9	0,300	1,3	0,300
60	CO ₃	122,0	0,4	0,003	3,7	0,012
60	O ₃	60,7	6,4	0,100	1,8	0,900
75	CO ₂	582,2	-	-	18,1	-
75	CO	-	-	-	-	-
75	CO ₃	11,3	1,1	0,100	0,4	0,034
75	O ₃	5,1	2,1	0,400	0,2	0,600

Tabela 5: Valores da seção de choque de formação σ_d (10^{-14} cm²) e destruição σ_f (10^{-14} cm²) e o rendimento radioquímico G (molecules/100eV).

Temp (K) íon	Molécula	σ_d	σ_f	σ_f / σ_d	-G destruição	G formação
10 N ⁺	CO ₂	29,0	-	-	0,2	-
10	CO	42,0	7,0	0,200	0,3	0,045
10	CO ₃	-	-	-	-	-
10	O ₃	4980,0	14,0	0,003	31,4	0,088
40	CO ₂	306,0	-	-	1,9	-
40	CO	306,0	201,0	0,700	2,0	1,300
40	CO ₃	1010,0	9,0	0,009	6,5	0,057
40	O ₃	2860,0	64,0	0,022	18,0	0,400
60	CO ₂	156,0	-	-	1,9	-
60	CO	3840,0	8,0	0,028	25,1	0,052
60	CO ₃	1850,0	3,0	0,002	11,9	0,019
60	O ₃	-	-	-	-	-
75	CO ₂	4521,0	-	-	29,2	-
75	CO	4520,0	110,0	0,024	29,6	0,700
75	CO ₃	425,0	2,0	0,005	2,7	0,013
75	O ₃	-	-	-	-	-

A análise dos resultados, apresentados nas tabelas, mostra que a molécula CO, apresenta a maior seção de choque de formação, com destaque para as temperaturas de 40K e 75K para o íon de N⁺, sendo a temperatura que obteve maior formação de moléculas filhas foi a de 40K. Este efeito está relacionado ao fato da temperatura de sublimação do CO ser inferior ao do CO₂ o que dificulta a sua retenção na estrutura cristalina do gelo para temperaturas maiores.

Para a seção de choque de destruição das moléculas filhas (CO, CO₃, O₃) nas quatro temperaturas, os maiores valores para seção de choque de formação (σ_f) foi para o íon de N⁺, o que é coerente, pois o íon de H⁺ destrói menos a molécula de CO₂ se comparado com os íons de He⁺ e N⁺, que por possuírem um maior Se, acabam quebrando a molécula com maior eficácia.

A molécula CO₃ obteve a maior razão (σ_f / σ_d) para o íon de He⁺ e N⁺ na

temperatura de 10K e 40K comparando com os outros íons e para as outras temperaturas. Na temperatura de 40 K. Minissale M. (2013) explica que este comportamento, considerando três diferentes zonas de temperatura abaixo de 30 K, entre 30 K e 35 K, e superiores a 35 K. No intervalo entre 10 K e 30 K, a maioria dos átomos de oxigênio são usados para produzir ozônio através de reações, e a sua produção aumenta com a temperatura devido ao aumento da difusão de Oxigênio. Nesta zona de baixa temperatura, apenas uma pequena quantidade de átomos de oxigênio é usada para produzir CO₂ ou para formar o CO.

Os resultados deste trabalho podem ser utilizados em simulações teóricas de interações que ocorrem em ambientes astrofísicos, e por isto é importante comparar os efeitos de irradiação do gelo de dióxido de carbono por íons de alguns MeV. Mas especificamente para estes trabalhos tem-se que a eficiência de diferentes fontes de irradiação para a radiólise da molécula CO₂ e formação de espécies filhas podem ser representadas pelos rendimentos radioquímicos que é uma maneira alternativa para se comparar os efeitos produzidos por diferentes feixes de íons, sendo definido como o número de modificações estruturais produzido em um sólido por 100 eV de energia a ela transferida pelo projétil, sendo $G = 100 (\sigma_{d,f} / Se)$. Numa análise dos resultados desse trabalho para o projétil de H⁺ o valor de G aumenta com a temperatura, o que é coerente, pois obtivemos que o valor da seção de choque de destruição também aumenta com a temperatura. Logo se o valor de G é diretamente proporcional à seção de choque e o valor de Se permanece constante para as diferentes temperaturas (mesmo projétil), para CO₂, faz sentido o G(CO₂) a 75 K ser maior que o G(CO₂) na temperatura de 10 K. Para os outros projéteis He⁺ e N⁺ observou-se a mesma evolução para os valores de G.

A análise de cada um dos projéteis, observando para a maior temperatura, $G(\text{CO}_2) = 2,609 \text{ molec } (100 \text{ eV})^{-1} (\text{H}^+, 2 \text{ MeV})$, $G(\text{CO}_2) = 18,13 \text{ molec } (100 \text{ eV})^{-1} (\text{He}^+, 2 \text{ MeV})$ e $G(\text{CO}_2) = 29,21 \text{ molec } (100 \text{ eV})^{-1} (\text{N}^+ 1,7 \text{ MeV})$, conclui-se que a o feixe de íons N⁺ apresentou maior eficiência para o rendimento radioquímico.

A irradiação de sólidos por partículas energéticas pode produzir sputtering (erosão) seguida de moléculas ou agregados da superfície. O processo é caracterizado pelo rendimento de sputtering, definido como o número de moléculas (ou átomos) ejetadas em média por projétil incidente. O sputtering pode ocorrer em qualquer material irradiado pelo projétil e depende da taxa de deposição de energia e da temperatura. O estudo da molécula CO₂, com relação à dependência do sputtering com a temperatura pode ser visto na figura 6. Observa-se que o rendimento de sputtering

umenta não somente com temperatura mas também com o Stopping Power (figura 27).

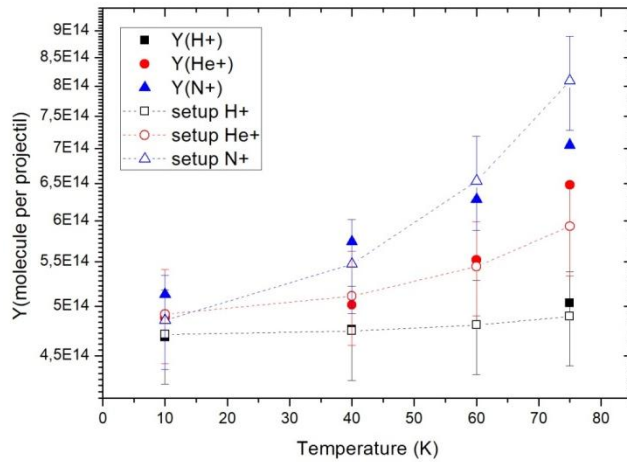


Figura 27: Rendimento de sputtering em função da temperatura, para cada tipo de projétil.

Alguns trabalhos da literatura também apresentam esta tendência (R.A. Baragiola, 2003, Brown W.L, 1978, 1984), em que o rendimento tem relação exponencial com a temperatura ($Y \propto e^T$), além disso, foi realizado o estudo do Sputtering em relação ao *Stopping Power* que obedece a relação $Y \propto S_e^n$ na qual o parâmetro n aumenta com quando a temperatura e varia nos seguintes valores: 10 K $n = 0.7$; 40 K $n = 1.2$; 60 K $n = 1.3$ e para 75 K $n = 1.7$. Desta forma, este trabalho, a partir da análise do comportamento dessas curvas, propõe uma equação que relaciona o Sputtering como função da energia de cada projétil a da temperatura da amostra:

$$Y = Y_0 + A \cdot S_e^{3/4} \cdot \exp(T / B), \quad (5)$$

onde T é a temperatura, S_e o stopping power, $A = 3,62 \times 10^{12}$ ((molécula/íons)/(10^{15} eV*cm²/moléculas)) e $B = 25,6$ K⁻¹

A equação (5) foi usada para o ajuste (curvas cheias) dos dados experimentais da figura 6, para os três projéteis nas quatro temperaturas. Observa-se um bom ajuste global dos dados resultando em apenas um ponto medido fora do intervalo de 15% de confiança, que no caso foi para a temperatura de 75K para o N⁺. Estes resultados mostram então que Y além de uma dependência com a energia de cada íon tem também com a temperatura da amostra, o que de fato já era esperado, mas ainda não tinha sido assim relacionado.

4.5 Aplicações Astrofísicas

5 Capítulo

5.1 Considerações Finais

A interação de íons leves, (H^+ , He^+ e N^+) de 2 MeV no gelo CO_2 foi estudada experimentalmente. Deste estudo obteve-se valores de seção de choque e de rendimentos de sputtering que ajuda a compreender os processos químicos e físico-químicos induzidos por raios cósmicos, por exemplo, dentro de ambientes astrofísicos densos e frios, como nuvens moleculares, bem como nas superfícies do sistema solar. Observou-se também que a seção de choque aumenta com a temperatura quando há irradiação no gelo CO_2 .

Houve a destruição de CO_2 e formação de novas espécies na superfície do gelo CO_2 , sendo elas CO , CO_3 e O_3 , que com as temperaturas mais altas tendem a apresentar as maiores seção de choque de destruição.

A seção de choque de formação do CO é alta em relação às outras moléculas, mostrando que essa molécula é relativamente abundante processo de radiólise do CO_2 e que frequentemente observada por espectroscopia Infravermelho, no meio interestelar a dissociação de CO_2 ocorre principalmente através do mecanismo $CO + O$ (E. Seperuelo Duarte, 2009).

A irradiação do feixe N^+ teve um rendimento radioquímico mais eficaz que os outros íons (H^+ , He^+). Observou-se que a seção de choque de destruição e formação das espécies obedece à lei de potência em função do Stopping Power (Se): $\sigma_d \sim S_e^n$, e $\sigma_f \sim S_e^n$. O rendimento de pulverização além de variar com o Stopping Power também varia com a temperatura.

Ao fazer um estudo da seção de choque tanto destruição quanto formação em função do Stopping Power (Se), observou-se que o expoente (n) aumenta com a temperatura de forma linear. Com respeito ao rendimento de Sputtering, uma relação com a energia de cada projétil e também com as temperaturas, foi encontrada uma equação que tem relação do tipo $Y \propto S_e^{3/4} e^T$ que corresponde ao agrupamento do resultados analisados. Assim tem-se um estudo que detalhado da radiólise CO_2 bem como as moléculas que são formadas na destruição da molécula em estudo.

Referências

A. Domaracka , E. Seperuelo Duarte, P. Boduch, H. Rothard, J.M. Ramillon, E. Dartois, S. Pilling, L.S. Farenzena, E.F. da Silveira, *Infrared study of astrophysical ice analogues irradiated by swift nickel ions*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 2960–2963.

A.Levasseur e D.Despois, *L’ASTRONOMIE* 115, 261 (2001)

ATKINS, P.; PAULA,J. **Físico-Química**. Tradução de Edilson C. da Silva, Marcio J.E.M. Cardoso, Oswaldo E. Barcia. Rio de Janeiro: LTC livros técnicos e científicos Editora S.A., vol. 2, 2002.

Bennett, C. J., Jamieson, C. S.,Mebel, A. M., & Kaiser, R. I. 2004, Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 735

Bennett, C. J., & Kaiser, R. I. 2005, ApJ, 635, 1362

Brown W.L., L.J. Lanzerotti, J.M. Poate, W.M. Augustyniak, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1027

Brown, W. L., Augustyniak, W. M., Marcantonio, K. J., et al. 1984, Nucl. Instr. Meth. B, 1, 307

Brunetto, R., Caniglia, G., Baratta, G. A., & Palumbo, M. E. 2008, ApJ, 686, 1480

Calvin, Melvin. *Chemical Evolution: Molecular Evolution Towards the Origin of Living Systems on the Earth and Elsewhere*. Oxford, UK: Clarendon Press (1969)

C. F. Mejía, A. L. F. de Barros, V. Bordalo, E. F. da Silveira, P. Boduch, A. Domaracka and H. Rothard, *Cosmic ray–ice interaction studied by radiolysis of 15 K methane ice with MeV O, Fe and Zn ions*, MNRAS 433, 2368–2379 (2013).

D. Smith and N.G. Adams, in *International Reviews in Physical Chemistry* (ed. A.D. Buckingham, J.M. Thomas and B.A. Thrush) 1, 271 (1981).

Diegues, A.C.S., *Desenvolvimento sustentado, gerenciamento geoambiental e dos recursos naturais*. CadernosFundap, São Paulo, 1992

E. Seperuelo Duarte, P. Boduch, H. Rothard, T. Been, E. Dartois, L. S. Farenzena, and E. F. da Silveira, *Heavy ion irradiation of condensed CO₂: sputtering and molecule formation*, A&A 502, 599–603 (2009).

- E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, P. Boduch, H. Rothard, E. Dartois, and E. F. da Silveira, Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction with condensed CO, *A&A* 512, A71 (2010)
- Ehrenfreund, P., & Charnley, S. B. 2000, *ARA&A*, 38, 427;
- Ehrenfreund, P., L. D'Hendecourt, S. B. Charnley, and R. Ruitkamp, Energetica nd thermal processing of interstellari ces, *J . GeophysR. es.*, this issue, 1986
- Elsila, J., Allamandola, L. J., & Sandford, S. A. 1997, *ApJ*, 479, 818
- Eiroa, C., & Hodapp, K.-W. 1989, *A&A*, 223, 271
- Freitas, S.H.A., A sustentabilidade da fruticultura orgânica no município de Beberibe: um estudo de caso. Anais do XLII Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural, Cuiabá - MT, 2004.
- Garrd, R. T, T. Pauly, On the formation of CO₂ and other interstellar ices, Draft version, 2001.
- Hare, F.K. Atmospheric Sciences, In: Henry, J.G. e Heinke, G.W. (Ed.). *Environmental Science and Engineering*. New Jersey, USA: Prentice-Hall, 1996.
- Gerakines, P. A., Whittet, D. C. B., Ehrenfreund, P., et al. 1999, *ApJ*, 522, 357
- Gerakines, P. A., & Moore, M. H. 2001, *Icarus*, 154, 372.
- Jamieson, C. S., Mebel, A. M., & Kaiser, R. I. 2006, *ApJS*, 163, 184
- Jiang, G. J., Person, W. B., & Brown, K. G. 1975, *J. Chem. Phys.*, 64, 1201
- Joaquim J. Moura Ramos; Luís Leitão, *A Atmosfera da Terra*, Boletim SPQ, 1991.
- John L. Edridge, Kati Freimann, Daren J. Burke and Wendy A. Brown, *Surface science investigations of the role of CO₂ in astrophysical ices*, Philosophical Transactions of the Royal A society, 2016.
- J.M. Greenberg, in *Cosmochemistry and the Origin of Life* (ed. C. Ponnampuruma) (Reidel: Dordrecht, 1983).
- W.H. Campbell, *Introduction to Geomagnetic Fields* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- L.F. Burlaga, *Interplanetary Magnetohydrodynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- Loeffler, M. J., Baratta, G. A., Palumbo, M. E., Strazzulla, G., & Baragiola, R. A. 2005, *A&A*, 435, 587

Minissale M. E. Congiu, G. Manicò, V. Pirronello, F. Dulieu, CO₂ formation on interstellar dust grains: a detailed study of the barrier of the CO+O channel, *A&A*, 559, A49, 2013.

Palumbo, M. E., Leto, P., Siringo, C., & Trigilio C. 2008, *ApJ*, 685, 1033.

Pedrys, R. Schou, J. *Sputtering of carbon monoxide ice by hydrogen ions*, *Journal of Geophysical Research*, vol. 106, no. e12, pages 33,309-33,314, december 25, 2001.

P. Ehrenfreund, A.C.A. Boogert, P.A. Gerakines, D.J. Jansen, W.A. Schutte, A.G.G.M. Tielens, and E.F. van Dishoeck, *A laboratory database of solid CO and CO₂ for ISSO*, *Astron. Astrophys.* 315, L341–L344 (1996).

R.A. Baragiola, R.A. Vidal, W. Svendsen, J. Schou, M. Shi, D.A. Bahr, C.L. Atteberry. *Sputtering of water ice*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 09 (2003) 294–303

R.A. Baragiola, R.A. Vidal a,c, W. Svendsen a,d, J. Schou a,d, M. Shi a, D.A. Bahr a, C.L. Atteberry, *Sputtering of water ice*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 209 (2003) 294–303

Seinfeld, J.H. e Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from airpollution to climate change*. New York, USA: John Wiley& Sons Inc., 1998.

Shen, C. J., Greenberg, J. M., Schutte, W. A., & van Dishoeck, E. F. 2004, *A&A*, 415, 203

S. Ioppolo, I. Sangiorgio, G. A. Baratta, and M. E. Palumbo, *Solid CO₂ in low-mass young stellar objects Comparison between Spitzer and laboratory spectra*, *A&A* 554, A34 (2013).

S. Pilling, E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, H. Rothard, P. Boduch, and E. F. da Silveira, *Radiolysis of H₂O:CO₂ ices by heavy energetic cosmic ray analogs*, *A&A* 523, A77 (2010).

Salama, F., *UV photochemistry of ices: The role of photons in the processing of ices, in Solar System Ices*, edited by B. Schmitt et al., pp. 259-279, Kluwer Acad., Norwell, Mass., 1998.

Trottier, A., & Brooks, L. B. 2004, *ApJ*, 612, 1214

U. Raut and R. A. Baragiola, *sputtering and molecular synthesis induced by 100 keV protons in condensed CO₂ and relevance to the outer solar system*, *The Astrophysical Journal*, 2013.

VALE, A. L.; SOUSA, C. M. G. *A importância do estudo dos raios cósmicos: o método de detecção do observatório Pierre Auger*. Curso de Física da Universidade Católica de Brasília, DF. 2012. Disponível em:

<<https://www.ucb.br/sites/100/118/TCC/1%C2%BA2012/AImportandiadsRaiosCosmicosOmetododedete.pdf>>. Acesso em: 31 de jan. de 2019.

Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., Tielens, A. G. G. M., et al. 1996, *A&A*, 315, L357

Whittet, D. C. B., & Duley, W. W. 1991, *A&AR*, 2, 167

Yamada, H., & Person, W. B. 1964, *J. Chem. Phys.*, 41, 2478

Ziegler, J. F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. *The stopping and range of ions in matter*, v.1, New York: Pergamon, 1985.

O Potencial de Lennard-Jones: Aplicação a Moléculas Diatômicas, Adenilson J. Chiquito e Norton G. de Almeida Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos Rodovia Washigton Luiz, São Carlos - São Paulo. 1998.

OLIVEIRA, A. G. I.; ROCKENBACH, M.; PACINI, A.A. Raios cósmicos e a heliosfera. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.36, n.2, p. 2316-13, 2014.

MOORE, W.J. *Físico-Química*. 4ª ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda. EDUSP, 1976.

R.A. Baragiola a,b,* , R.A. Vidal a,c, W. Svendsen a,d, J. Schou a,d, M. Shi a, D.A. Bahr a, C.L. Atteberry, Sputtering of water ice *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 209 (2003) 294–303

Tielens, A. G. G. M. *Physics and chemistry of the interestelar medium*. 2004.

Herbst & Leung. Synthesis of complex molecules in dense interstellar clouds via gas-phase chemistry - Model update and sensitivity analysis. *MNRAS*, 1986.

Bar-Nun et al. Trapping and release of gases by water ice and implications for icy bodies. *Icarus*, 1985.

Collings et al. Laboratory studies of the interaction of carbon monoxide with water ice. *Astrophysics and Space Science*, 2003.

Collings et al. A laboratory survey of the thermal desorption of astrophysically relevant molecules. *MNRAS*, 2004.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.

FIGUEIREDO, M.S. Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande-MS. 2009.

BAES, A.U.; BLOOM, P.R. Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:695-700, 1989.

RUSSELL, JONH B. Química Geral, Volume 1. Tradução e revisão Técnica Márcia Guekezian et al. Segunda Edição, São Paulo: Pearson Makron Books, 1994. ISBN 94-0697;

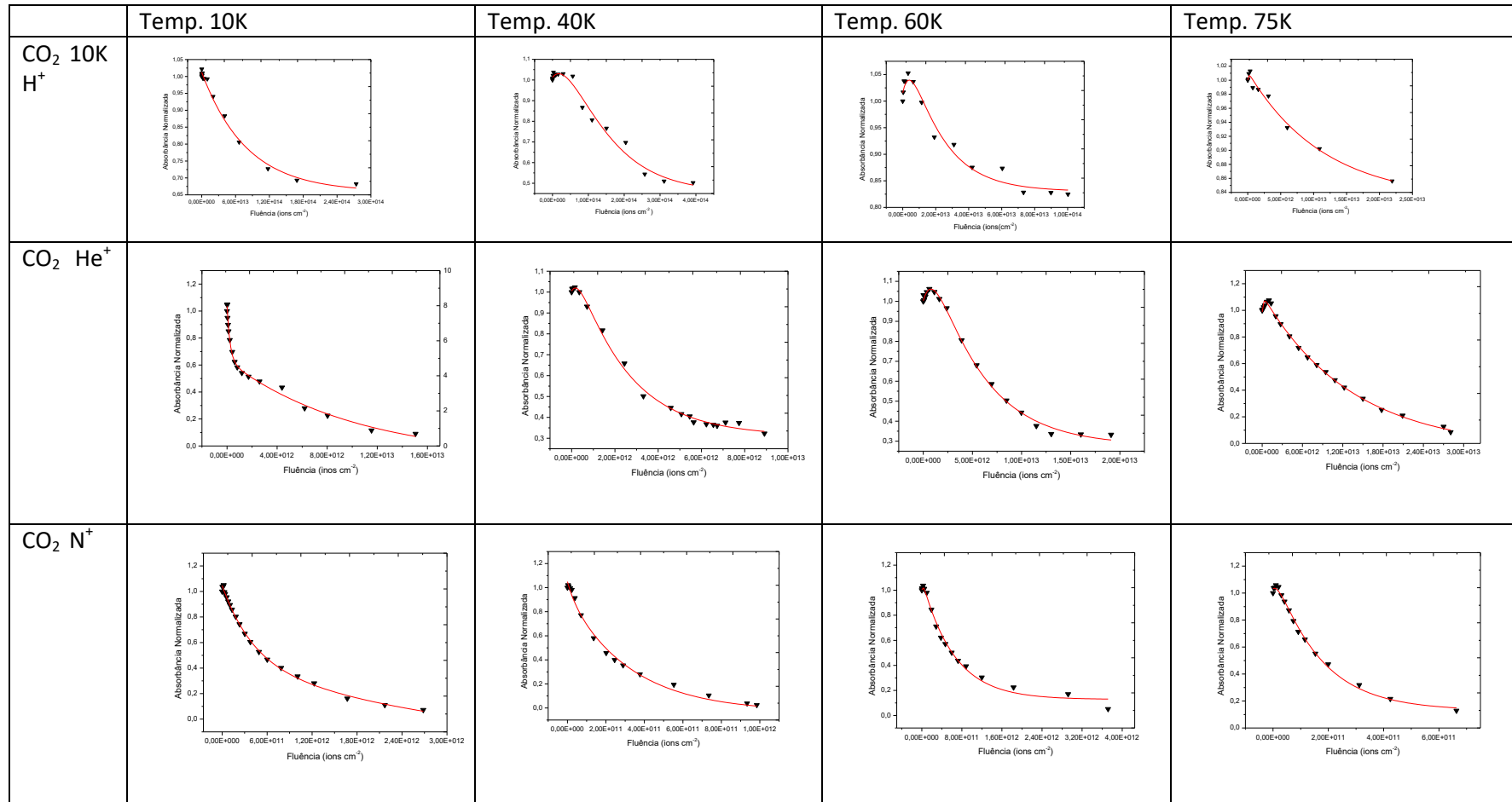
MCMURRY, JONH. Química Orgânica, Volume 1. Tradução All Tasks. Revisão Técnica Robson Mendes Matos. São Paulo: Cengage Learning, 2011. ISBN 978-85-221-1015-5;

Apêndices

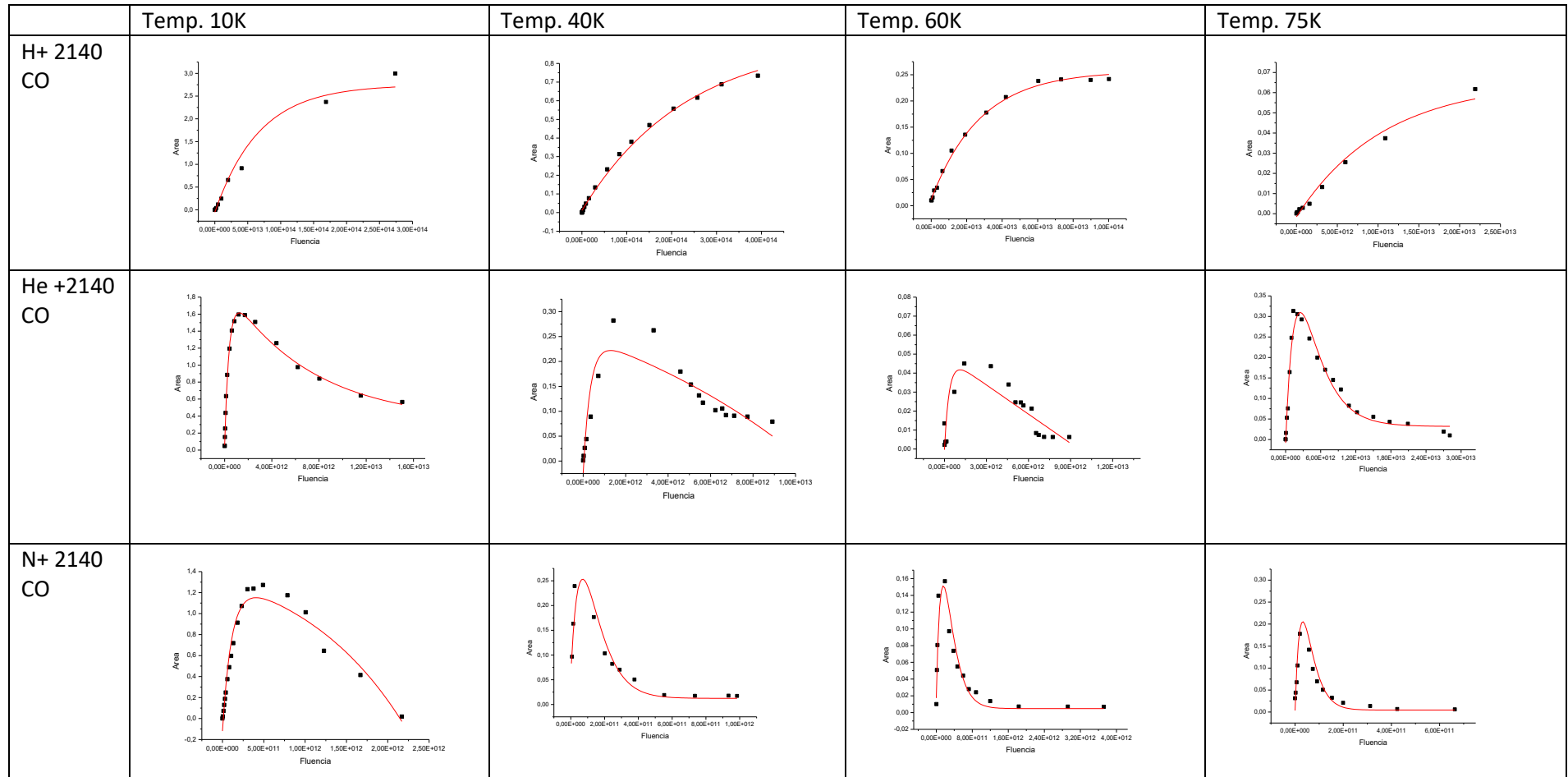
Será feito a descrição teórica das equações usadas nos ajustes das medidas

Equações para moléculas “mãe CO_2 ” e “filhos CO_3 , CO e O_3 ”

Anexo 2 Ajustes da Molécula CO₂



Ajuste das Moléculas filhas (CO₃, CO e O₃)



	Temp. 10K	Temp. 40K	Temp. 60K	Temp. 75K
H+ 2045 CO3				
He+2045 CO3				
N+2045 CO3				

	Temp. 10K	Temp. 40K	Temp. 60K	Temp. 75K
H+ 1043 O3				
He+1043 O3				
N+1043 O3				

